Beiträge
zur Kenntnis der Passivität des Eisens.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Hans Koch
aus Cassel.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Marburg i. H.
Chr. Schaaf, Spezialdruckerei für Dissertationen.
1913.

Von der philosophischeu Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 2. Mai 1913.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke.

Meinen lieben Eltern
gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556031_0087

Beiträge zur Kenntnis der Passivität des Eisens.

Bei einer Reihe von Metallen beobachtet man, daß sie in zwei Zuständen ganz verschiedener Reaktionsfähigkeit auftreten können. So wird gewöhnliches Eisen von Säuren unter Bildung von Ferrosalzen gelöst. Durch Einwirkung von oxydierenden Einflüssen: Oxydationsmitteln, anodische Polarisation u. ä. kann es jedoch in einen Zustand gebracht werden, in dem es, in erster Annäherung wenigstens, die Eigenschaften eines edlen Metalles etwa die des Platins besitzt. Es wird z. B. von konzentrierter Salpetersäure nicht mehr gelöst, fällt aus Kupfersalzlösungen kein Kupfer aus und entwickelt bei anodischer Polarisation Sauerstoff. Man bezeichnet diesen Zustand als „Passivität" im Gegensatz zu dem gewöhnlichen „aktiven" Zustand.

Auf Grund des umfangreichen experimentellen Materials, daß bisher — am genausten ist zur Zeit das Eisen untersucht worden — über die Passivität erbracht worden ist, kann man sagen, daß allgemein oxydierende Einflüsse passivierend und reduzierende aktivierend wirken, und daß die durch die verschiedenen Oxydations- bezw. Reduktionsmittel erhaltenen passiven oder aktiven Zustände keine prinzipiellen Unterschiede von einander zeigen.

Es ist ferner als sicher anzunehmen, daß das verschiedene Verhalten der Metalle im aktiven und passiven Zustand lediglich bedingt ist, durch eine verschiedenartige Beschaffenheit der Oberfläche, die mehr oder weniger stabil über die Ursachen, die sie erzeugte hinaus andauert. Worin die verschiedene Oberflächenbeschaffenheit besteht, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt; aber es spricht alles dafür, daß es sich dabei um chemische Unterschiede handelt. Da wie schon erwähnt prinzipielle Unterschiede zwischen den durch die verschiedenen Oxydations-, bezw. Reduktionsmittel erzeugten passiven oder aktiven Zuständen nicht bestehen, so ergibt sich als einfachste Annahme, daß bei der Herausbildung der beiden Zustände Sauerstoff oder Wasserstoff die wirksamen Agentien sind. Es sind dann drei theoretische Grundanschauungen möglich.

Die erste, die wir kurz die Sauerstoffhypothese nennen wollen, nimmt an, daß das natürliche reine Metall aktiv ist, daß die Passivität durch die Anwesenheit von Sauerstoff in irgend einer Weise bedingt ist. Die zweite Grundanschauung, die Wasserstoffhypothese sieht umgekehrt das natürliche Metall als passiv an, das erst durch die Anwesenheit von Wasserstoff aktiv wird. Sie ist zuerst von Förster[1]) ausgesprochen worden und wird zur Zeit besonders von Grave[2]) vertreten.

Die dritte Möglichkeit wäre die, daß der passive Zustand durch Sauerstoff, der aktive durch Wasserstoff bedingt sei und daß wir es in keinem der beiden

1) F. Förster, Beiträge zur Kenntnis des elektrochemischen Verhaltens des Eisens. Abhandlungen der Bunsengesellschaft Nr. 2 (1909).

2) E. Grave, Zeitschrift f. physik. Chemie 77, 513 (1911).

Fälle mit natürlichem Metall zu tun haben. Diese Annahme würde aber erst in Betracht zu ziehen sein, wenn die einfacheren beiden ersten versagen sollten. Da dies nun durchaus nicht der Fall zu sein scheint, und da auch bisher keine Beobachtungen bekannt geworden sind über dritte elektrochemische Zustände, die dann dem reinen Metall zuzuschreiben wären, so kann diese Annahme wohl füglich außer Betracht bleiben.

Die Sauerstoffhypothese ist wohl die am nächsten liegende und wird auch am meisten gebraucht. In eine eingehende Schilderung der speziellen Formen, die man ihr gegeben hat, möchte ich hier nicht eingehen. Ich verweise dabei auf die zusammenfassenden Arbeiten von Fredenhagen[1]) und F. Flade[2]). Es wird später noch Gelegenheit geben, auf einzelne Dinge ausführlicher einzugehen. Zur Orientierung möchte ich nur kurz anführen, daß man einmal an schützende Oxydhäute gedacht hat, dann wurde auch die Möglichkeit in Erwägung gezogen, daß der Sauerstoff nicht eigentlich chemisch gebunden, sondern in Form einer festen Lösung (Legierung) oder auch als adsorbierte Schicht an der Oberfläche des Eisens vorhanden sei, und in diesem Zustand die Fähigkeit habe, die Oxydationsgeschwindigkeit stark herab zu setzen. Ein sicherer Nachweis dafür, welche von diesen Ansichten richtig ist, ist bisher noch nicht erbracht worden. Bei der Unsicherheit, in der wir uns also noch in Bezug auf die Theorie der Passivität befinden, scheint es am zweckmäßigsten zu sein, sich zunächst eine möglichst eingehende Kenntnis des Verhaltens

1) C. Fredenhagen, Zeitschr. f. physik. Ch. 63, 1 (1908).
2) F. Flade, Habilitationsschrift, Marburg (1910).

der passiven Metalle zu verschaffen. Von Flade[1]) sind ausführliche Untersuchungen über das Verhalten von passiven Eisen-, Nickel- und Chromelektroden in verdünnter Schwefelsäure angestellt worden, und zwar hat er besonders eingehend die Abhängigkeit des passiven Zustandes von Änderungen der physikalischen Versuchsbedingungen (Zeit, Temperatur, Widerstand im Stromkreis etc.) untersucht. Meine Untersuchungen knüpfen an diese Arbeiten an. Auf Veranlassung von Herrn Dr. Flade unternahm ich es, den Einfluß zu beobachten, den der Zusatz verschiedenartiger chemischer Stoffe auf in verdünnter Schwefelsäure befindliche passive Eisenelektroden ausübt. Hierüber soll im zweiten, dem Hauptteile meiner Arbeit berichtet werden.

Vorerst aber möchte ich mich mit einer anderen Frage beschäftigen, die für die Theorie der Passivität von grundlegender Bedeutung ist, nämlich ob die Sauerstoff- oder die Wasserstoffhypothese als richtig anzusehen ist. Hiermit soll sich der erste Teil dieser Arbeit befassen.

---

1) F. Flade, loc. cit. auch Zeitschr. f. physik. Chemie 76, 513 (1911).

I. Teil.

Ist die Sauerstoff- oder die Wasserstoffhypothese berechtigt?

Wie schon oben erwähnt, wird die Wasserstoffhypothese zur Zeit besonders von E. Grave vertreten. Er hat sie in einer ausführlichen Arbeit[1]) theoretisch und experimentell sicher zu stellen gesucht. Grave ist der Ansicht, daß ihm ein einwandfreier Nachweis für die Richtigkeit seiner Anschauung sowohl in theoretischer wie auch in experimenteller Hinsicht gelungen ist. Er behauptet:

I. Daß die Sauerstoffhypothese mit sichern experimentellen Erfahrungen nicht im Einklang stände.

II. Daß er einen einwandfreien experimentellen Nachweis für die Richtigkeit der Wasserstoffhypothese erbracht habe.

Ich kann ihm in beiden Fällen nicht zustimmen, sondern glaube meinerseits den Beweis erbracht zu haben, daß die Wasserstoffhypothese nicht richtig sein kann.

a) Kritik der Graveschen Arbeit.

Ich muß mich bei dieser Kritik natürlich auf die prinzipiell wichtigsten Punkte beschränken, ich möchte

1) E. Grave loc. cit.

jedoch bemerken, daß sich auch noch gegen sehr viele andere Punkte der Graveschen Abhandlung, die ich nicht erwähnen kann, Einwände erheben lassen. Es liegt ja ohne weiteres auf der Hand, daß es möglich sein wird, eine ganze Reihe von Erscheinungen, die an passivierbaren Metallen zu beobachten sind, ebensogut durch die Sauerstoff- wie auch durch die Wasserstoffhypothese erklären zu können. Es muß z. B. nach der Sauerstoffhypothese das Aktivwerden eines passiven Metalles in der Weise erfolgen, daß der an der Oberfläche des Metalles befindliche Sauerstoff in irgend einer Weise z. B. durch ein Reduktionsmittel entfernt wird. Aber dieses Reduktionsmittel könnte auch andererseits der Wasserstoffhypothese entsprechend, das reine passive Metall mit Wasserstoff beladen und es dadurch aktiv machen. Wenn man sicher zwischen den beiden Hypothesen entscheiden will, so ist zu fragen, ob Tatsachen bekannt sind, mit denen die eine oder die andere Hypothese in keiner Weise in Einklang zu bringen ist. Grave glaubt eine Reihe solcher Tatsachen anführen zu können, die für die Unzulänglichkeit der Sauerstoffhypothese sprechen.

1. Er legt einmal großen Wert auf eine von Hittorf[1]) gefundene, von diesem als ein experimentum crucis bezeichnete Tatsache, daß aktives Chrom durch anodische Polarisation in verdünnter Jodwasserstoffsäure passiv gemacht werden kann. Da Hittorf einmal annimmt, daß eine derartige Lösung keinen freien Sauerstoff enthalten kann, und da er es wohl als selbstverständlich ansieht — er spricht dies nicht ausdrücklich aus — daß bei der Elektrolyse an der Anode nur freies Jod entsteht, so kann das Passivwerden

1) W. Hittorf, Zeitschr. f. physik. Chemie 30, 485 (1899).

des Chroms nicht durch Sauerstoff bedingt sein. Diese Annahmen können aber nicht als richtig gelten. Bei der Elektrolyse wird sicher der Hauptmenge nach an der Anode freies Jod entstehen; aber die in jeder wässerigen Lösung enthaltenen Hydroxylionen können ebenfalls entladen werden und Sauerstoff liefern, der seinerseits natürlich wieder der Hauptmenge nach sich mit Jodwasserstoffsäure zu Wasser und Jod umsetzen wird, der aber sehr gut das Chrom im Sinne der Sauerstoffhypothese passiv machen kann. Ist einmal Jod in der Lösung enthalten, so wird die Tendenz bestehen, daß sich die von Luther und Sammet[1]) untersuchten Gleichgewichte einstellen, die zur Bildung von Jodsäure, Unterjodigersäure, die beide durch Sauerstoffabgabe oxydierend wirken können, und zu freiem Sauerstoff führen. Wenn auch die Verhältnisse so liegen, daß in saurer Lösung die Konzentration dieser Stoffe sehr klein ist, so darf man doch nicht behaupten, daß sie vollständig gleich Null wären. Da der Übergang in den passiven Zustand beim Chrom außerordentlich leicht erfolgt, so ist es sehr wohl denkbar, daß die Oxydationsmittel und der freie Sauerstoff genügen werden, Passivität zu erzeugen. Das Hittorf'sche experimentum crucis war jedenfalls schon lange vor dem Erscheinen der Graveschen Arbeit als nicht stichhaltig erkannt[2]).

2. Gegen die spezielle Form der Sauerstoffhypothese, die die Annahme einer schützenden Oxydschicht macht, führt Grave die „vernichtenden" Ver-

1) K. Luther u. G. V. Sammet, Zeitschr. f. Elektrochem. XI, 293 (1905).

2) Hierauf ist übrigens schon vor längerer Zeit von anderer Seite hingewiesen worden, doch war es mir bisher noch nicht möglich die bezügl. Stelle wieder zu finden.

suche von Müller und Königsberger[1]) an. Diese Autoren konnten keinen Unterschied im optischen Reflexionsvermögen von aktiven und passiven Eisen beobachten und sie schlossen daraus, daß eine Oxydschicht die Passivität nicht bedingen könne. Es ist aber alsbald von Krassa[2]) darauf hingewiesen worden, daß dieser Schluß nicht richtig sei, denn man könne sich sehr wohl dünne Schichten denken, die im Stande seien, das elektrochemische Verhalten wesentlich zu verändern, ohne eine merkliche Änderung des Reflexionsvermögens herbeizuführen. Diese Frage dürfte also, da weitere Arbeiten über diesen Punkt nicht erschienen sind, zum mindesten als nicht völlig geklärt anzusehen sein.

3. Daß die andere Form der Sauerstoffhypothese, die die Passivität durch das Vorhandensein einer Sauerstofflegierung oder Beladung der Oberfläche mit Sauerstoff erklären will, nicht zulässig sei, will Grave aus dem Ergebnis eigener Untersuchungen entnehmen. Er vergleicht den Potentialabfall, der an polarisierten Elektroden, an denen die Polarisation durch eine Gasbeladung bedingt sein soll, nach Aufhören der Polarisationsspannung eintritt, mit dem gleichen Vorgang an passiven Elektroden. Im ersten Fall findet ein stetiger Abfall des Potentials statt, während bei passiven Elektroden dieser Vorgang „fast immer plötzlich verläuft". Aus diesem verschiedenen Verhalten schließt er, daß es sich dabei um verschiedenartige Vorgänge handelt; und wenn es z. B. an einer anodisch polarisierten Platinelektrode als sicher gelten

1) W. J. Müller und J. Königsberger, Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 659 (1909).

2) P. Krassa, Zeitschr. f. Elektrochemie 15, 490 (1909).

kann, daß der Potentialabfall durch eine entweichende Sauerstoffschicht bedingt ist, so muß beim Eisen der Vorgang in anderer Weise zu Stande kommen. Zunächst sind hiergegen Einwände experimenteller Art zu erheben. Grave gibt an „daß in sehr verdünnter Schwefelsäure die Passivität bei Eisen, Nickel und Chrom so schnell verschwindet, daß es nicht einmal möglich war mittels eines empfindlichen Elektrometers irgend welche Potentialmessungen vorzunehmen". Diese Vorgänge sind aber sehr wohl der Beobachtung zugänglich. Sie lassen sich wie Flade[1]) schon einige Zeit vor dem Erscheinen der Graveschen Arbeit gezeigt hat, recht gut verfolgen, wenn man die Potentialmessungen mit Hilfe eines empfindlichen Galvanometers, das allerdings eine relativ kleine Einstellungszeit besitzen muß, mit vorgeschaltetem hohem Widerstande vornimmt. Chrom ist bei diesen Versuchen auszuschalten, denn es ist schon durch Hittorfs Untersuchungen bekannt, daß das passive Metall durch Schwefelsäure allein nicht in den aktiven Zustand, in dem es sich in der Säure unter Bildung von Chromosulfat und Entwicklung von Wasserstoff lösen müßte, übergeführt werden kann. Beim Nickel konnte Flade feststellen, daß ein allmählicher Übergang aus dem aktiven in den passiven Zustand erfolgt, der zwar nicht ganz stetig verläuft, aber sich in qualitativer Hinsicht nicht von dem Potentialabfall an einer anodisch polarisierten Platinelektrode unterscheidet; wobei übrigens zu bemerken ist, daß nach den Untersuchungen von Lorenz[2]) diese Vorgänge an Platinelektroden wesentlich mit durch darauf befindliche

1) F. Flade, loc. cit. S. 68 ff. bezw. 545 ff.

2) R. Lorenz, Zeitschr. f. physik. Chemie 69, 236 (1909).

Oxydschichten bedingt sind. Beim Eisen konnte dann Flade[1]) zeigen, und ich habe es bei meinen sehr zahlreichen Versuchen immer wieder bestätigen können, daß hier ein stetiger, erst steiler dann flacher verlaufender Abfall des Potentials auftritt, aber nur bis zu einem sicher reproduzierbaren nur von der Zusammensetzung des Elektrolyten und der Temperatur abhängigen Punkt. Beim Überschreiten dieses Punktes findet allerdings ein für die gewöhnlichen Instrumente momentaner, explosionsartiger weiterer Abfall des Potentials statt. (Umschlagspunkt). Er ist als eine scharfe Grenze zwischen passivem und aktivem Zustand anzusehen. An Elektroden anderer Metalle ist ein gleicher Punkt bisher noch nicht beobachtet worden. Wie der Umschlagspunkt zu erklären ist, mag hier dahin gestellt bleiben. Es liegt aber durchaus kein Grund vor, weshalb eine schützende Schicht oder eine als verzögernder Katalysator wirksame Gasschicht diese Eigenschaft nicht spontan verlieren sollte, wenn ihre dem Potentialwert des Umschlagspunktes entsprechende Sauerstofftension unter diesen Wert heruntergeht[2]). Der allmähliche Abfall oberhalb des Umschlagspunktes kann aber sehr wohl im Sinne des Verschwindens einer Sauerstoffbeladung gedeutet werden. Jedenfalls ist die Sachlage die, daß Grave behauptet: aus dem Ausbleiben eines allmählichen

---

1) F. Flade, loc. cit. S. 74.

2) Die Tatsache des Umschlagspunktes scheint mir bis zu einem gewissen Grade mit den allerdings noch nicht in ausreichender Weise erklärten Erscheinungen, wie man sie bei der Oxydation des gelben Phosphors durch Sauerstoff beobachtet, vergleichbar zu sein, wo ebenfalls die Oxydationsgeschwindigkeit schnell wächst, wenn der Sauerstoffdruck unter einen bestimmten Grenzwert herunter geht.

Potentialabfalles folgt, daß es sehr warscheinlich ist, daß die Passivität nicht durch eine Sauerstoffbeladung bedingt sein kann. Dies ist aber nicht stichhaltig; denn es war vor Grave schon festgestellt worden, daß beim Nickel vollständig, beim Eisen z. T. ein allmählicher Übergang erfolgt. Nebenbei sei erwähnt, daß dann im Sinne seiner eigenen Ausführungen auch die Gravesche Wasserstoffhypothese nicht richtig sein kann, denn die Konzentration des ionisierten Wasserstoffes, der nach ihm den aktiven Zustand bedingen soll, wird auch nur allmählich zunehmen. Was für die abnehmende Sauerstoffbeladung gilt, muß auch für diesen Wasserstoff richtig sein; man hätte einen allmählichen Übergang aus dem passiven in den aktiven Zustand zu erwarten, nicht einen plötzlichen wie Grave gefunden zu haben glaubt, und wie er beim Eisen in saurer Lösung wirklich eintritt.

4. Grave beschreibt dann eine ganze Reihe von Versuchen, die alle beweisen sollen, daß der aktive Zustand beim Eisen und Nickel durch in den Metallen gelösten Wasserstoff bedingt ist. Er geht in der Weise vor, daß er geeignete Proben der Metalle bestimmten physikalischen und chemischen Einflüssen, zum Beispiel Glühen in verschiedenen Gasen oder im Vakuum, aussetzt und das Potential, das die Metallproben danach zeigten, mit dem vergleicht, das sie vor dem Versuch besaßen. Je nachdem das Potential edler oder unedler geworden war, spricht er von einer Passivierung oder Aktivierung. Er findet, daß die Ergebnisse immer im Sinne der Wasserstoffhypothese liegen.

Seine Potentiale mißt Grave nach der Poggendorfschen Kompensationsmethode. Der Elektrolyt, in den er das zu messende Metallstück eintauchte, war 0,1 oder 0,01 normale Kalilauge. Gegen dieses

Meßverfahren sind die schwerwiegendsten Bedenken zu erheben. Die so gemessenen Potentiale sind in keiner Weise geeignet, die Frage zu entscheiden, ob das Metall vor dem Eintauchen passiv oder aktiv war. Um die weiteren Ausführungen nicht zu sehr zu komplizieren, will ich mich auf Eisen beschränken, bei dem die Verhältnisse zur Zeit am genauesten untersucht sind.

Um zu entscheiden, was eigentlich für Potentiale zur Beobachtung gelangen, wenn man Eisenelektroden, die vorher sicher passiv oder aktiv waren, nach der Graveschen Weise untersucht, habe ich folgende Versuche ausgeführt. Eine Eisenelektrode, die in 0,1 n Kalilauge eintauchte, wurde bis zur lebhaften Sauerstoffentwicklung anodisch polarisiert; sie war also sicher passiv. Ob die Passivierung nur durch die anodische Polarisation erfolgte, oder ob die Elektrode vor dem Eintauchen der Einwirkung der Luft oder konzentrierter Salpetersäure ausgesetzt war, das bedingt keinen wesentlichen Unterschied in dem weiteren Verhalten. Es wurde dann der Stromkreis geöffnet, und der Potentialabfall am Galvanometer mit vorgeschaltetem hohen Widerstand verfolgt. (Vergl. Beschreibung meiner Versuchsanordnung weiter unten). Ich beobachtete einen erst schnelleren dann langsameren und dann wieder schnelleren Abfall des Potentials[1]). Das Potential er-

1) Ein scharf präzisierter Umschlagspunkt war nicht zu bemerken; es zeigten sich jedoch Andeutungen für die Existenz eines solchen: plötzliche Beschleunigung des Potentialabfalles. Ich möchte aber darauf hinweisen, wenn ich mich auch nicht eingehend mit diesen Verhältnissen beschäftigt habe, daß in ganz schwach alkalischen Lösungen in 0,1 n Kaliumsulfat, der etwa auf 100 ccm 0,2 ccm, 0,1 n Kalilauge zugefügt war, ein sicherer Umschlagspunkt auftrat, der in demselben Sinne nach

reichte einen bestimmten Minimalwert nach 3—8 Minuten, den es abgesehen von geringen Schwankungen, zunächst eine Zeitlang beibehielt. Ließ man die Elektrode sehr lange Zeit in der Kalilauge, so konnte man ein allmähliches Edlerwerden beobachten. Bei verschiedenen Versuchen waren die Minimalwerte nicht genau dieselben, sie lagen etwa bei $\varepsilon_h = +0{,}13$ bis $= +0{,}08$ Volt, wenn die Elektroden vollkommen blank aussahen. Traten sichtbare Oxydschichten auf, so waren die Verhältnisse unregelmäßiger, entsprechend dem komplizierenden Einfluß, den solche Schichten immer auf die passiven Erscheinungen ausüben. Dieselben Elektroden wurden dann durch kathodische Polarisation bis zur lebhaften Wasserstoffentwicklung aktiv gemacht und es wurde wieder die Änderung des Potentials, die nach Stromöffnung eintrat, verfolgt. Ich beobachtete ein erst steileres, dann flacher verlaufendes Edlerwerden des Potentials, das nach einigen Minuten zu demselben einigermaßen konstanten Endwert führte $\varepsilon_h = +0{,}13$ bis $= +0{,}08$ Volt, der auch von der passiven Seite erreicht wurde. Alsdann trat ebenfalls wieder ein sehr viel langsameres Edlerwerden des Potentials ein. Es zeigt sich also, daß eine Eisen-

---

der unedlen Seite verschoben war, wie es auf Grund der Versuche in verschiedenen konzentrierten Säuren zu erwarten war (vgl. Flade). In stärker alkalischen Lösungen wurde der Umschlagspunkt immer weniger scharf. Dies ist wohl so zu erklären, daß Schichten von Oxyd oder Hydroxyd, die in alkalischen Flüssigkeiten natürlich sehr leicht auftreten können, die Beobachtung eines scharfen Umschlagspunktes unmöglich machen. Es wurde von Flade gefunden, und ich kann es durch meine Beobachtungen bestätigen, daß auch in saurer Lösung, wenn ein sichtbarer Oxydfleck auf der Elektrode haftete, der Umschlagspunkt unscharf wurde.

elektrode, mag sie vorher sicher aktiv oder passiv gewesen sein, in 0,1 n Kalilauge nach einigen Minuten ein im wesentlichen gleiches Potential annimmt, dem man es natürlich nicht mehr ansehen kann, ob die Elektrode vorher aktiv oder passiv gewesen ist. Es hat dementsprechend auch keinen Sinn, die kleinen individuellen Unterschiede, die bei jedem Versuch auftreten und die bei vielen der Graveschen Versuche durch sicher vorhandene sichtbare Oxydschichten noch unsicherer gemacht wurden bis auf 0,0001 Volt zu messen, und aus den Schwankungen, die bei Grave maximal einige Zehntel Volt betragen, auf einen ursprünglich aktiven oder passiven Zustand zu schließen. Außerdem ist noch zu bemerken, daß bei den Messungen nach der Kompensationsmethode vor dem vollständigen Abgleich, Strommengen an die Elektrode herankommen, die geeignet sein können, die Resultate zu fälschen.

Gegen die Gravesche Untersuchungsmethode ist dann noch weiterhin der Einwand zu erheben, daß Grave in der Mehrzahl der Fälle die Elektrode nach der Behandlung durch Luft hindurch in den Elektrolyten überträgt. Wie von Muthmann und Frauenberger[1]) gefunden wurde und wie von Flade bestätigt werden konnte, findet aber eine Passivierung des Eisens in Luft schon nach wenigen Minuten statt. Wenn Grave sich mit seinen Messungen nicht sehr beeilt hat — er macht keine Angaben über die Zeit, die zwischen dem Öffnen des Reaktionsraumes und dem Übertragen in den Elektrolyten verflossen ist — so hat er auch wohl in den Fällen, in denen die Elektrode durch den Versuch selbst aktiv geworden war, sie doch in passivem Zustand in den Elektrolyten getaucht.

1) Muthmann u. Frauenberger, Sitzungsberichte der Bayr. Ak. 34, 233 (1904).

Bei den schweren Bedenken, die gegen die Gravesche Prüfungsmethode auf Aktivität oder Passivität sich erheben lassen, erübrigt es sich wohl auf die von ihm dabei gewonnenen Resultate und die daraus gezogenen Schlüße genauer einzugehen. Jedenfalls muß man sich ganz energisch gegen die Behauptung Graves wenden, daß es ihm gelungen sei, durch diese Versuche einen einwandfreien Beweis für die Richtigkeit der Wasserstoffhypothese erbracht zu haben. Dies ist in keiner Weise der Fall.

b) Eigene Versuche zur Entscheidung der Frage.

Ich habe nun meinerseits Versuche unternommen, um zwischen der Sauerstoff- und Wasserstoffhypothese entscheiden zu können. Zwei einwandfreie Möglichkeiten für die eine oder die andere, würden die folgenden sein:

1. Glüht man aktives Eisen im Vakuum und entfernt dabei etwa abgegeben Wasserstoff, so wird man nach allem was bisher über Lösungen von Wasserstoff in Metallen bekannt ist, wasserstoffreies Eisen bekommen. Es muß passiv werden, wenn die Wasserstoffhypothese richtig ist, es muß aktiv bleiben, wenn es die Sauerstoffhypothese ist.

2. Glüht man passives Eisen in einem Raum, in dem sich ein kräftig reduzierend wirkendes Gas befindet, so muß der Sauerstoff, der sich in irgend einer Form an der Oberfläche des Eisens befindet, entfernt werden. Es darf natürlich nur ein Gas genommen werden, das bei den Versuchsbedingungen nicht im Stande ist, Wasserstoff zu liefern. Alsdann muß das Eisen passiv bleiben, wenn die Wasserstoffhypothese,

es muß aktiv werden, wenn die Sauerstoffhypothese richtig ist.

Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt.

Der zu untersuchende Eisendraht wurde in der Weise als aktiv oder passiv erkannt, daß er in 0,1 n Kaliumsulfatlösung eingetaucht wurde. Durch dieses Eintauchen wurde Stromschluß in einer Kette bewirkt, die als Gegenelektrode ein Platinblech in gesättigter Chromsäurelösung enthielt. (Siehe weiter unten Beschreibung meiner Apparatur). Da der Gesamtwiderstand des Stromkreises ziemlich klein war, trat sofort eine relativ sehr kräftige anodische Polarisation ein. Der schon oben erwähnte Umschlagspunkt, d. h. der Punkt, bei dem eine passive Eisenelektrode aus dem passiven Zustand in den aktiven übergeht, ist nun gerade dadurch charakterisiert, daß, wenn das Potential der Elektrode stromfrei gemessen, edler als der Umschlagspunkt sein würde, die Elektrode sich typisch passiv verhält, die Stromstärke hat zwar im ersten Moment einen relativ hohen Wert, der aber innerhalb weniger Sekunden auf einen sehr viel niedrigeren heruntergeht; ist es aber unedler als der Umschlagspunkt, so ist auch eine sofort einsetzende anodische Polarisation nicht im Stande, Passivierung zu bewirken. Die Elektrode verhält sich typisch aktiv, was daran zu erkennen ist, daß die Stromstärke dauernd einen hohen Wert behält. Die Unterschiede in den Stromstärken sind sehr erheblich. Die Stromstärke an einer passiven Elektrode ist schon nach wenigen Sekunden der Größenordnung nach etwa 500 mal kleiner, als an einer aktiven. Der Vorteil dieser Meßmethode liegt darin begründet, daß es nur auf den Zustand der Elektrode unmittelbar beim Eintauchen ankommt. Potential-

ändernde Einflüsse des Elektrolyten die das Resultat leicht erheblich fälschen können, sind ausgeschaltet.

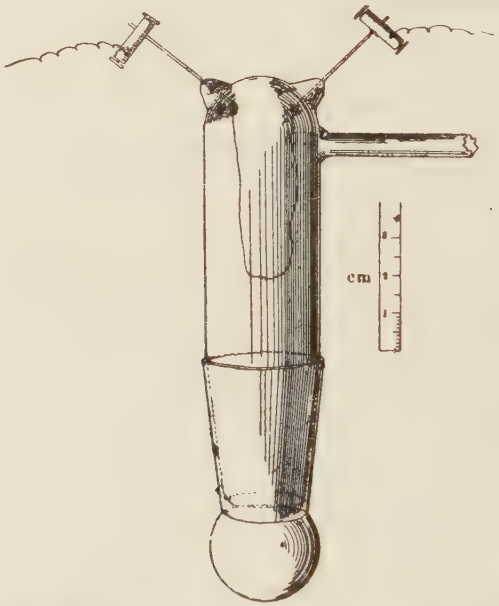
Die Anwendung der Kaliumsulfatlösung bietet den Vorteil, daß es, wie von Hittorf[1]) für Natriumsulfatlösung gefunden worden ist, und wie es Flade[2]) für Kaliumsulfat bestätigen konnte, nicht gelingt, in diesen Lösungen Eisen durch anodische Polarisation zu passivieren. Das Bedenken, die bei meinen Versuchen plötzlich einsetzende kräftige anodische Polarisation könnte vielleicht doch gelegentlich eine momentane Passivierung einer aktiven Elektrode bewirken, fällt hiermit fort. Wesentlich ist dann noch, wie schon oben erwähnt, daß die Elektrode vor dem Eintauchen in den Elektrolyten nicht mit Luft in Berührung kommt (vgl. oben S. 18).

In einer ersten Reihe von Versuchen sollte festgestellt werden, ob eine aktive Eisenelektrode durch Glühen im Vakuum bei gleichzeitiger Entfernung des etwa dabei abgegebenen Wasserstoffes aktiv bleibt oder passiv wird. In einem Gefäß von der in Fig. 1 wiedergegebenen Form wurde ein Eisendraht elektrisch zum Glühen erhitzt. Ich verwandte feinsten Klaviersaitendraht (pro analysi von Merck) von 0,2 mm. Durchmesser mit 99,8% Eisen. An das seitliche Rohr des Glühgefäßes war zunächst möglichst dicht an dieses heran ein Kölbchen mit Phosphorpentoxyd angesetzt. Das Phosphorpentoxyd war zur Zerstörung von niederen Oxyden im Luftstrom erhitzt worden. Später ließ ich das Kölbchen fort und brachte das Phosphorpentoxyd einfach mit etwas Glaswolle überdeckt in den unteren Teil des Kappenschliffs hinein.

---

1) W. Hittorf, Zeitschr. f. physik. Chemie 34, 393 (1900).
2) F. Flade, Habilitationsschrift S. 35.

Um die Art des in dem System befindlichen Gases und den Grad des Vakuums feststellen zu können, war an das seitliche Rohr eine Entladungsröhre angeschmolzen. Dann folgte der von Gelhoff[1]) angegebene Apparat zur Absorption von Gasen. Man erhitzt in diesem Apparat metallisches Kalium auf etwa 200 Grad und läßt dann die Entladungen eines Induktoriums hindurchgehen. Nach der Angabe des Autors werden alle Gase, mit



Ausnahme der Edelgase, vollständig absorbiert. Die vorzügliche Wirksamkeit der Vorrichtung kann ich durchaus bestätigen. So konnte ich damit aus dem mit Wasserstoff gefüllten System, aus dem das Gas nur bis zum Wasserstrahlluftpumpenvakuum entfernt war, ohne Anwendung einer Quecksilberluftpumpe den

1) G. Gelhoff, Verh. d. Deutsch. physik. Ges. 13, 271 (1911).

Wasserstoff innerhalb weniger Minuten so vollständig absorbieren, daß das alsbald in dem Entladungsrohr auftretende Kathodenlicht wieder verschwand und gar keine oder nur ganz schwache Entladungen hindurchgingen. Weiter war dann noch an die Apparatur eine Quecksilberluftpumpe[1]) angeschlossen. Die einzelnen Teile der Versuchsanordnung waren mit einander verschmolzen. Der Schliff am Glühgefäß und einige eingeschaltete Glashähne wurden mit einem Gemisch von etwa 1/3 weißem Wachs und 2/3 wasserfreiem Lanolin geschmiert. Solche Mischungen geben nach Hansen[2]) auch im absoluten Vakuum bei Zimmertemperatur keine Dämpfe ab. Beim Glühen des Drahtes wurde das Gefäß durch lebhaft darüber strömendes Wasser gekühlt, sodaß eine Erwärmung des Schmiermittels nicht eintreten konnte.

Die Elektrode mußte bei Beginn des eigentlichen Versuches sicher aktiv sein, sie wurde daher vorher in Wasserstoff geglüht. Das Gas wurde entwickelt aus reinem Zink und reiner Schwefelsäure, mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung gewaschen und mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Der Apparat wurde durch wiederholtes Auspumpen mit der Wasserstrahlluftpumpe und Einströmenlassen von Wasserstoff mit dem Gas bis etwas unter Atmosphärendruck gefüllt. Dann wurde das zum Füllen benutzte Verbindungsrohr abgeschmolzen. Der Draht wurde

---

1) Ich benutzte eine von der Firma Otto E. Kobe in Marburg neu konstruierte Pumpe, die das bei der von Babo-Krafftschen Pumpe benutzte Prinzip verwendet, aber anders angeordnet ist. Die Pumpe hat sich bei meinen Versuchen durchaus bewährt und gute Dienste geleistet.

2) Chr. Hansen in Th. Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. I S. 261 (1909).

etwa 3 Minuten lang auf helle Rotglut erhitzt. Vorversuche hatten ergeben, daß eine so behandelte Elektrode in der geschilderten Weise geprüft, sich immer als aktiv erwies. Nach dem Glühen wurde der Wasserstoff mit Hilfe der Quecksilberluftpumpe entfernt, so lange, bis das nach einigen Minuten auftretende Kathodenlicht wieder verschwunden war, und die Pumpe kein Gas mehr förderte. Dann wurde die Pumpe abgestellt, und die Apparatur blieb mindestens einige Stunden, vielfach über Nacht stehen, um sie auf Dichtigkeit zu prüfen. Nur wenn keine Verschlechterung des Vakuums beobachtet werden konnte, wurde der Versuch fortgesetzt. Es wurde dann abwechselnd der Draht auf helle Rotglut erhitzt und Quecksilberluftpumpe und Kaliumapparat in Tätigkeit gesetzt. In keinem Falle konnte bei oder nach dem Glühen eine Verschlechterung des Vakuums und das Auftreten des Wasserstoffspektrums beobachtet werden, trotzdem der Raum vom Glühgefäß bis zum Entladungsrohr (Inhalt schätzungsweise 100 ccm) dabei durch einen Glashahn von der übrigen Apparatur abgesperrt war. Es können also von dem Draht beim Glühen allerhöchstens ganz minimale Wasserstoffmengen abgegeben worden sein. Sieverts[1]) hat gefunden, daß beim langsamen Erkalten von Eisendraht in einer Wasserstoffatmosphäre nur ganz geringe Mengen des Gases zurückgehalten werden. Auch beim relativ schnellen Erkalten scheint also nur sehr wenig Gas in dem Metall zu bleiben. Beim Glühen in dem hohen Vakuum erfolgt eine sehr lebhafte Zerstäubung des Eisens. Die Gefäßwände sind bald mit einer ziemlich undurchsichtigen schwarzen Schicht bedeckt. Durch die Zerstäubung wird natür-

1) A. Sieverts, Zeitschr. f. physik. Chemie 77, 604 (1911).

lich eine weitgehende Erneuerung der Oberfläche des Drahtes herbeigeführt. Die Zeitintervalle, in denen abwechselnd geglüht und evakuiert wurde, waren bei den einzelnen Versuchen verschieden. Die Gesamtglühzeit betrug bei allen Versuchen mindestens 10—15 Minuten.

Nach beendetem Glühen wurde der eigentliche Glühapparat abgeschmolzen. Um den Schliff zu entfernen und die Elektrode in die Kaliumsulfatlösung eintauchen zu können, ohne daß Sauerstoff an den Draht herankommen konnte, wurde der Apparat mit Stickstoff gefüllt. Ich nahm Bombenstickstoff, der, um ihn sicher frei von Sauerstoff zu haben, in einem Gasometer mindestens einige Stunden, meist über Nacht, über einer alkalischen Pyrogallol- oder Natriumhydrosulfitlösung gestanden hatte. Die Füllung geschah unter Vermeidung von Luftzutritt so, daß über die zugeschmolzene Spitze der seitlichen Glasröhre des Glühapparates ein dickwandiger, zum Gasometer führender Schlauch geschoben wurde, in dem dann die Spitze zerdrückt wurde. Die Verbindungsleitung war natürlich vorher durch abwechselndes Evakuieren und Einströmenlassen von Stickstoff mit diesem Gas gefüllt worden. Der Schliff wurde dann geöffnet, während ein geringer Überdruck im Gefäß vorhanden war. Dann wurde sofort eingetaucht, nachdem natürlich die Elektrode inzwischen mit dem zum Meßinstrument führenden Draht verbunden war. Ich habe in dieser Weise eine ganze Reihe von Versuchen ausgeführt. Das Ergebnis war ausnahmslos dasselbe: in allen Fällen erwies sich die Elektrode als aktiv.

Wie schon oben erwähnt, kann es als ausgeschlossen gelten, daß in dem im Vakuum geglühten

Eisen irgendwie merkliche Mengen von Wasserstoff zurückgeblieben sind[1]). Es ist also aus dem Versuchsergebnis zu schließen, daß das Vorhandensein von Wasserstoff für das Zustandekommen der primären Aktivität nicht erforderlich ist. Die Jonenbildungsgeschwindigkeit ist auch beim wasserstofffreien „natürlichen" Eisen genügend groß, um typisch aktives Verhalten zu bedingen. Die Tatsache, daß das elektrochemische Verhalten einer aktiven Eisenelektrode durch in ihr gelösten Wasserstoff erheblich beeinflußt werden kann[2]), wird durch meinen Befund natürlich in keiner Weise berührt.

Die zweite der oben angeführten Möglichkeiten zwischen Sauerstoff- und Wasserstoffhypothese zu entscheiden: Glühen einer passiven Elektrode in einem reduzierenden, aber wasserstofffreiem Gas ließ sich leider nicht experimentell verwirklichen, da ein geeignetes Gas fehlt. Cyan, das als sauerstofffreie Verbindung am brauchbarsten gewesen wäre, reagiert nach Angabe der Handbücher schon bei 300 Grad mit Eisen. Es lag dann nahe, Kohlenoxyd zu ver-

1) Will man dies nicht zugeben, sondern annehmen, daß in dem Eisen immer noch Wasserstoff, wenn auch nur eine ganz minimale Menge zurückgeblieben ist, so wäre darauf folgendes zu erwidern: Wasserstoff, der beim Glühen in einem praktisch vollständigem Vakuum nicht abgegeben wird, muß sicher in irgend einer Weise außerordentlich fest an das Eisen gebunden sein. Dann ist aber nicht recht verständlich, daß ein so wenig reaktionsfähiger Stoff, wie es Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur ist, im Stande sein sollte, jenen hartnäckig festgehaltenen Wasserstoff in wenigen Minuten zu binden.

2) Vergl. F. Förster, Abh. d. deutsch. Bunsen-Gesellschaft Nr. 2 (1909) an verschiedenen Stellen.

wenden. Ich habe eine Reihe von Versuchen mit diesem Gas unter Benutzung desselben Glühapparates, wie bei den oben beschriebenen Versuchen, und unter möglichster Vermeidung aller Fehlerquellen ausgeführt.

Ich beobachtete aber, daß eine Eisenelektrode, die vorher durch Glühen in Wasserstoff aktiviert und dann durch 10 Minuten langes Stehen in Luft passiviert worden war, auch bei halbstündigem Erhitzen auf helle Rotglut in Kohlenoxyd von etwa 60 cm Druck nicht aktiv wurde. Dies Resultat scheint im Widerspruch mit dem Ergebnis der vorhergehenden Versuche gegen die Sauerstoff- und für die Wasserstoffhypothese zu sprechen. Es ist dies aber nicht der Fall denn ich fand weiter, daß eine durch Glühen in Wasserstoff aktiv gemachte Elektrode, wenn sie 20—30 Minuten lang in Kohlenoxyd geglüht wurde, passiv geworden war. Das Gas wirkt also bei diesen hohen Temperaturen passivierend, allerdings nur relativ langsam, denn wenn man nur 5—10 Minuten glüht, bleibt die Elektrode in der Regel aktiv.

Die passivierende Wirkung des Kohlenoxyds kann man ungezwungen im Sinne der Sauerstoffhypothese so erklären: In dem den glühenden Draht umgebenden hocherhitzten Gas wird die Tendenz bestehen, daß sich ein Gleichgewicht einstellt zwischen den Stoffen C, CO, CO_2 und O_2. Die bei meinen Versuchen natürlich kaum erreichte Gleichgewichtskonzentration des Sauerstoffs hat bei heller Rotglut (900—1000 Grad) sicher nur einen sehr kleinen Wert [1]). Aber es ist doch durchaus denkbar, daß auch so kleine

1) Vgl. Abegg, Handbuch d. anorg. Chemie, Bd. III 2 (1909), S. 177 ff.

Sauerstoffkonzentrationen bei höheren Temperaturen passivierend wirken, wenn man ihnen nur genügend Zeit läßt. Es ist ja auch bekannt, daß unterhalb bestimmter Temperaturen Kohlenoxyd auf Eisen oxydierend wirkt[1]).

1) R. Schenk, Physik. Chemie d. Metalle (1909) S. 137 ff. Herr Prof. R. Schenk hat Herrn Dr. Flade freundlicherweise mitgeteilt, daß nach von ihm ausgeführten, noch nicht veröffentlichten Versuchen die Verhältnisse so liegen, daß in dem Gleichgewicht, das sich einstellt, wenn man Eisen und Kohlenoxyd unter Bedingungen aufeinander einwirken läßt, wie sie denen bei meinen Versuchen entsprechen, Eisenoxyd als stabile feste Phase auftritt.

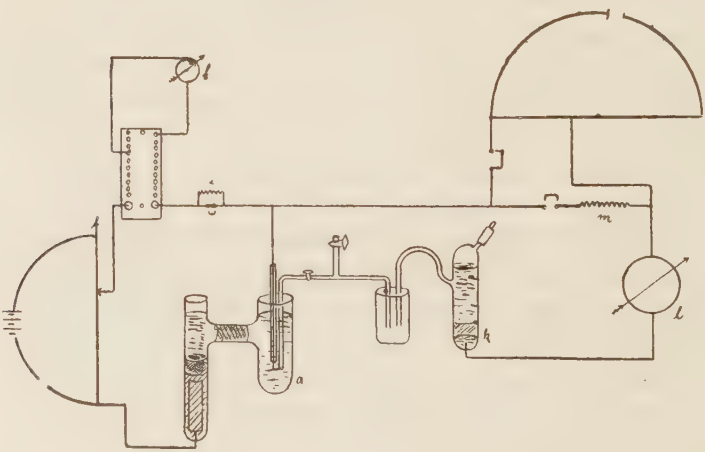
II. Teil.

Einfluß verschiedenartiger chemischer Stoffe auf die Passivität.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, sollte es meine Hauptaufgabe sein, den Einfluß verschiedenartiger chemischer Stoffe auf die Passivität zu untersuchen. In den meisten Fällen ging ich in der Weise vor, daß ich eine Eisenelektrode in 0,1 n Schwefelsäure passiv machte und zu dieser Lösung verschiedene chemische Stoffe zusetzte. Zum Verständnis dieser Versuche gehört natürlich die Kenntnis des Verhaltens der Eisenelektrode in reiner Schwefelsäure, wie es von Flade[1]) untersucht worden ist. Ich muß daher kurz das Wichtigste in dieser Hinsicht hier anführen. Da die von mir benutzte Versuchsanordnung, die eigentlich erst später zu schildern wäre, ganz analog der von Flade benutzten war, und es das Verständnis erleichtern dürfte, wenn ich bei der Schilderung des Verhaltens passiver Eisenelektroden unmittelbar an diese Versuchsanordnung anknüpfe, so erscheint es mir am zweckmäßigsten, wenn ich gleich hier die Apparatur beschreibe.

1) F. Flade, loc. cit.

Ich verwandte für meine Versuche Elektroden aus Eisendraht und zwar wurde gewöhnlicher Blumendraht benutzt, da es sich herausgestellt hatte, daß bei verschiedenen Eisensorten keine wesentlichen Unterschiede in ihrem Verhalten auftraten. Der Blumendraht wurde in eine zu einer Spitze ausgezogenen Glasröhre mit Paraffin eingeschmolzen und zwar in der Weise, daß ein etwa 5 mm langes Stück aus der Spitze hervorragte und als Elektrode fungierte. Ich machte alsdann diese Elektrode zur Anode einer Kette, deren Gegenelektrode Platin in konzentrierter Chromsäurelösung war (Hittorf). Um nun in dem die passive Eisenelektrode umgebenden Elektrolyten Änderungen in den Versuchsbedingungen hervorrufen zu können, ohne dadurch die Gegenelektrode zu beeinflussen, verwandte ich ein H-Gefäß mit einem langen und einem kurzen Schenkel vgl. Fig. a. In dem kurzen Schenkel befand



sich die Eisenelektrode. Es war die Einrichtung getroffen, daß sie mit Hilfe eines Heißluftmotors in

Rotation versetzt werden konnte. In dem langen Schenkel war ein 6×8 cm großes zylinderförmig gebogenes Platinblech angebracht, umgeben von einem Brei aus Chromtrioxyd und gesättigter Lösung davon in Wasser. In dem Verbindungsstück der beiden Schenkel sowohl, als auch über der Chromsäure befanden sich feste Pfropfen von Glaswolle, die die Diffusion der Chromsäure nach dem kurzen Schenkel hinüber verlangsamten, sodaß es gelang, während der Versuche die Flüssigkeit in dem kürzeren Schenkel frei davon zu halten.

In dem Stromkreis, der die Platinelektrode und die zu untersuchende Eisenelektrode verband, befanden sich

1. Ein Potentialgefälledraht (ef), durch den drei Akkumulatoren ihren Strom schicken konnten. Mit Hilfe eines Gleitkontaktes war es dann möglich, die Eisenelektrode mit einer veränderlichen elektromotorischen Kraft anodisch und auch nach Änderung der Stromrichtung kathodisch polarisieren zu können.

2. Ein Rheostat g, durch den der Widerstand im Stromkreis verändert werden konnte.

3. Ein Graphitwiderstand i von etwa 11400 Ohm, um den Bereich des Rheostaten (11000 Ohm) zu erweitern.

Der Gesamtwiderstand des Gefäßes und der Zuleitungen betrug schätzungsweise 130 Ohm.

4. Ein empfindliches Skalenvoltmeter h (1 Skalenteil = 0,001 Volt), das an den eben beschriebenen Rheostaten angeschlossen war, und zwar in der Weise, daß es in den Nebenschluß und in den Hauptschluß eingeschaltet werden konnte. Es diente zur Messung der Stromstärke. Sein innerer Widerstand betrug 371 Ohm.

Das Potential der Eisenelektrode wurde gegen eine Merkurosulfatelektrode in 0,1 n Schwefelsäure gemessen. Ihr Potential gegen die H_2 n H'-Elektrode wurde nach Luther und Michi [1]) zu + 0,686 Volt angenommen. Alle folgenden Potentialangaben ε_h beziehen sich auf die 1 norm. Wasserstoffelektrode als Nullpunkt. Die Verbindung der Normalelektrode mit dem kurzen Schenkel a des Elementes wurde durch einen Heber bewirkt, der in ein Gefäß mit 0,1 n Schwefelsäure eintauchte.

Die Potentialmessung geschah einmal nach der Kompensationsmethode am Brückendraht, an dem ein Akkumulator ein konstantes Potentialgefälle erzeugte. Zum Vergleich diente ein Kadmiumnormalelement (k) und als Nullinstrument wurde ein Drehspulen-Galvanometer (l) mit einer Empfindlichkeit von 0,8 mal 10^{-8} Amp. pro Skalenteil mit vorgeschaltetem Graphitwiderstand benutzt. Dieses Drehspulengalvanometer diente ferner dazu, schnellere Änderungen des Potentials der Eisenelektrode zu verfolgen, für die die Messung durch Kompensation zu langsam war. Es ließ sich im Nebenschluß an die Elektroden a und k mit vorgeschaltetem hohem Graphitwiderstand (m) (etwa 5 mal 10^6 Ohm) anschließen. Die Auswertung der Galvanometerausschläge geschah ebenfalls mit dem Kadmiumnormalelement.

Kurze Darlegung des Verhaltens der Eisenelektrode in reiner Schwefelsäure.

Man kann in verschiedener Weise erreichen, daß eine Eisenelektrode in dieser Anordnung sich in dem passiven Zustand befindet. Einmal kann dies dadurch geschehen, daß man die Elektrode vor dem Eintauchen

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 14. 826—29. 1908.

in Luft beläßt, dann aber auch dadurch, daß man sie mit konc. Salpetersäure behandelt und endlich kann es durch kräftige anodische Polarisation bewirkt werden. Unmittelbar nach Abstellen der Polarisationsspannung hat die Stromstärke einen relativ hohen Wert, der verhältnismäßig schnell — in wenigen Sekunden — zu einem niedrigeren Wert heruntergeht. Es stellt sich schließlich ein stationärer Zustand ein, charakterisiert durch ein bestimmtes Potential der Elektrode und durch eine bestimmte Stromstärke, der dann einigermaßen stabil ist. Er stellt sich bei demselben Versuche nach geringfügigen Änderungen in den Versuchsbedingungen wieder ein, bei verschiedenen Versuchen ist er aber nicht sicher reproduzierbar. Charakteristisch ist dann noch, daß bei Widerstandsänderungen im Stromkreis sich zwar das Potential änderte, die Stromstärke aber sehr weitgehend konstant blieb. Bei Temperaturerhöhung nimmt das Potential ab und die Stromstärke zu. Der Koeffizient dieser Änderungen ist bei verschiedenen Versuchen verschieden.

Die Eisenelektrode bleibt nur dann dauernd passiv, wenn der Stromkreis dauernd geschlossen ist. Öffnet man ihn, so wird sie aktiv. Beobachtet man die bei dem Aktivwerden an der Elektrode auftretenden Potentialänderungen, so bemerkt man ein erst schnelleres dann langsameres Unedlerwerden des Potentials, bis bei einem ganz bestimmten Punkte ein plötzlicher, ruckweiser Potentialabfall bis zu Werten stattfindet, die dem sicher aktivem Zustand der Elektrode entsprechen.

Dieser Punkt der „Umschlagspunkt“ wurde schon oben erwähnt; er ist ein unter gleichen Versuchsbedingungen sicher reproduzierbarer Punkt, der eine

scharfe Grenze zwischen aktivem und passivem Zustand darstellt. Die Lage des Punktes ist abhängig von der Konzentration der Säure — mit steigender Konzentration wird sie edler — aber unabhängig von dem Gehalt der Lösung an Ferro- und Ferriionen.

Theoretisch sind die ganzen Vorgänge etwa in folgender Weise zu erklären: Durch den Passivierungsvorgang wird eine primäre schützende Schicht erzeugt, über die sich dann bis zur Erreichung des stationären Zustandes eine zweite darüber lagert, die nicht bei jedem Versuch dieselbe Beschaffenheit besitzt, wie aus den Unterschieden, die in Bezug auf den stationären Zustand vorhanden sind, hervorgeht. Im stationären Zustande besteht aber immer noch eine gewisse Angreifbarkeit der Elektrode, was daraus hervorgeht, daß der Minimalstrom nach Erreichung dieses Zustandes immer noch größer ist, als der an einer Platinelektrode von derselben Größe und unter Einhaltung derselben Versuchsbedingungen sich einstellende „Reststrom". Es muß also das Eisen noch dauernd sauerstoffverbrauchend, depolarisierend wirken. Beim Stromöffnen wird zunächst die vorhandene Gasbeladung und dann die sekundäre Schicht verschwinden, während die primäre Schicht spontan bei einem bestimmten Punkt ihre schützende Wirkung verliert. Entsprechend diesen beiden Schichten werde ich im folgenden von primärer und sekundärer Passivität sprechen.

Art der verwandten Stoffe und Methode der Untersuchung.

Die Gesichtspunkte, nach denen ich die Stoffe, deren Einfluß auf die passiven Erscheinungen studiert werden sollte, aussuchte, waren folgende:

Es lag der Gedanke nahe, daß die die Passivität bedingende Schicht durch Oberflächenkräfte beeinflußt werden könnte und man konnte erwarten daß oberflächenaktive Stoffe, sich in irgend einer Weise bemerkbar machen müßten. Ein derartiger Einfluß konnte jedoch nicht festgestellt werden. Es wurde aber bei diesen Versuchen gefunden, daß schwache Säuren in bestimmter Weise den Umschlagspunkt verschieben, was dann weiter verfolgt wurde. Es wurden ferner Untersuchungen mit Oxydations- und Reduktionsmitteln vorgenommen, von denen ja ein Einfluß auf die passiven Erscheinungen von vornherein zu erwarten war. Zuletzt habe ich dann noch den Einfluß studiert, den Halogenionen auf die passiven Erscheinungen ausüben.

Ich ging bei den Versuchen in der Weise vor, daß ich zunächst eine Elektrode in reiner 0,1 n Schwefelsäure passivierte, sie den stationären Zustand erreichen ließ und den betreffenden Stoff in verschiedenen Konzentrationen zu der Säure zusetzte und beobachtete, in welcher Weise sich Stromstärke und Potential änderte. Dann wurde festgestellt, ob und in welcher Weise der Umschlagspunkt durch die Gegenwart der betreffenden Stoffe verschoben wurde. Wegen der auch hier auftretenden guten Reproduzierbarkeit des Umschlagspunktes sind bei diesen Versuchen die sichersten und einwandfreiesten Resultate zu erwarten. Dann wurden in einigen Fällen noch Versuche in der Weise vorgenommen, daß die aktive Eisenelektrode bei Anwesenheit dieser Stoffe durch anodische Polarisation passiviert wurde. Wegen der weitgehenden Abhängigkeit von mannigfaltigen schwer kontrollierbaren Bedingungen sind die hierbei gewonnenen Resultate nicht sehr einfach zu erklären.

Oberflächenaktive Stoffe.

Unter oberflächenaktiven Stoffen versteht man solche, die die Eigenschaft besitzen, die Grenzflächenspannung einer Flüssigkeit z. B. von reinem Wasser oder einer wässerigen Lösung gegen einen zweiten Stoff mehr oder weniger stark herabzusetzen (vgl. z. B. Freundlich, Kapillarchemie S. 57 ff.). Sicher bekannt sind diese Verhältnisse allerdings nur an der Grenzfläche Flüssigkeit gegen Gas. Wie die Verhältnisse an der Berührungsfläche Flüssigkeit fester Stoff liegen, darüber weiß man kaum etwas näheres, da eine Meßmethode fehlt. Man darf aber zur Zeit als durchaus wahrscheinlich annehmen, daß hier die Sachlage eine ähnliche sein wird wie an der Grenzfläche Flüssigkeit-Gas, daß vor allem die Stoffe, die im einen Fall oberflächenaktiv sind, es auch im anderen Falle sind. Unter dieser Voraussetzung war es also nicht unwahrscheinlich, daß der Zusatz solcher Stoffe, zu der verdünnten Schwefelsäure die Erscheinungen an der passiven Eisenelektrode beeinflussen würde, da ja die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, daß bei dem Zustandekommen der passivierend wirkenden Oberflächenschicht, Oberflächenkräfte eine wesentliche Rolle spielen könnten.

Als stark oberflächenaktive Stoffe sind vor allem Amylalkohol, Isobutylalkohol und Isopropylalkohol bekannt. Zum Vergleich wurden noch Versuche mit gewöhnlichem Äthyläther gemacht, doch war es mir leider nicht möglich, etwas über seine Oberflächenwirksamkeit zu erfahren. Mit diesen vier Stoffen habe ich Versuche angestellt. Es sollen hier nur die Versuche über eine etwaige Veränderung des Umschlagspunktes angeführt werden. Eine Beeinflussung des

stationären Zustandes, etwa eine Veränderung des Potentials oder dergl. nach Zugabe der Stoffe konnte in keinem Falle beobachtet werden.

Amylalkohol.

Verwandt wurde Amylalkohol, der ausgehend von einem käuflichen Präparat im chemischen Institut zu Marburg in reinem Zustand hergestellt worden war. Es wurde mit verschiedenen Konzentrationen gearbeitet. Hier wie bei allen anderen Versuchen über Verschiebung des Umschlagspunktes wurde immer erst dieser Punkt mit der betreffenden Elektrode in verdünnter Schwefelsäure bestimmt, um von Störungen, die gelegentlich an der Elektrode auftreten können, unabhängig zu sein. In demselben Elektrolyten wurden immer eine ganze Anzahl verschiedener Bestimmungen des Umschlagpunktes ausgeführt. Zwischen jedem einzelnen Versuch mußte natürlich die Elektrode neu passiviert werden. Dies geschah zunächst durch anodische Polarisation. In manchen Fällen war dies aber insofern unbequem, als man um einen brauchbaren Umschlagspunkt zu erhalten, die Elektrode längere Zeit hindurch etwa $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde im passiven Zustand sich selbst hätte überlassen müssen, sonst erfolgte das Aktivwerden so schnell, daß eine sichere Beobachtung des Umschlagspunktes mit meinen Hilfsmitteln nicht möglich war. In diesen Fällen wandte ich konzentrierte Salpetersäure an, die natürlich vor dem Eintauchen in den Elektrolyten wieder abgespült wurde. Wenn die Passivierung durch Salpetersäure geschehen war, wurde nach dem Wiedereintauchen in den Elektrolyten noch eine kurze Zeit hindurch etwa $^1/_2$ Minute Sauerstoff an ihr entwickelt, was sich als vorteilhaft erwies. Unterschiede konnten, wie

oben erwähnt, in der Lage des Umschlagspunktes nach Passivierung auf die eine oder die andere Art nicht beobachtet werden.

Nullpunkt 9,41
Normalelement 13,52
Ein Skalenteil = 0,248 Volt.

Umschlagspunkt in 0,1 n Schwefelsäure

in Skalenteilen	ε_h
0,65	0,525
0,64	0,527
0,66	0,524
0,65	0,525
0,65	0,525

Zugabe von 2 ccm Amylalkohol zu 0,1 n Schwefelsäure. Gesamtvolumen 75 ccm

0,65	0,525
0,64	0,527
0,64	0,527
0,64	0,526
0,65	0,525
0,65	0,525
0,65	0,525

Zugabe von 10 ccm Amylalkohol.

0,65	0,525
0,66	0,524
0,65	0,525
0,65	0,525
0,64	0,526
0,65	0,525

Zugabe von 20 ccm Amylalkohol.

0,64	0,526
0,64	0,527
0,63	0,528
0,64	0,527
0,63	0,528
0,63	0,528

Wie man sieht, tritt eine Verschiebung des Umschlagspunktes nicht ein.

Isobutylalkohol.

Verwandt wurde Isobutylalkohol, ein käufliches Präparat das in dem chemischen Institut zu Marburg sorgfältig gereinigt wurde.

Nullpunkt 9,31
Normalelement 13,44
Ein Skalenteil = 0,247 Volt.

Umschlagspunkt in 0,1 n Schwefelsäure

in Skalenteilen	ε_h
0,67	0,525
0,67	0,525
0,68	0,523
0,67	0,525
0,66	0,527
0,67	0,225

Zugabe von 2 ccm Isobutylalkohol zu 0,1 n Schwefelsäure. Gesamtvolumen 75 ccm.

0,67	0,525
0,68	0,523
0,67	0,525

0,67	0,525
0,66	0,526
0,67	0,525

Zugabe von 5 ccm Isobutylalkohol.

0,66	0,526
0,67	0,525
0,66	0,527
0,67	0,525
0,67	0,525

Auch hier ist keine Änderung in der Lage des Umschlagspunktes eingetreten.

Isopropylalkohol.

Nullpunkt 9,18
Normalelement 13,34
Ein Skalenteil = 0,245 Volt.

Umschlagspunkt in 0,1 n Schwefelsäure

in Skalenteilen	ε_h
0,67	0,524
0,67	0,524
0,68	0,522
0,66	0,523
0,67	0,525
0,67	0,524

Zugabe von 2 ccm Isopropylalkohol zu 0,1 n Schwefelsäure. Gesamtvolumen 75 ccm

0,67	0,525
0,67	0,526
0,67	0,525
0,67	0,524
0,67	0,525

Zugabe von 5 ccm Isopropylalkohol.

0,67	0,524
0,67	0,525
0,67	0,525
0,68	0,523
0,67	0,525

Die Lage des Umschlagspunktes im Isopropylalkohol ist nicht verschieden von dem in reiner Schwefelsäure.

Äther.

Im Anfang gaben die Versuche mit Äther keine guten Resultate. Der Übergang aus dem passiven in den aktiven Zustand erfolgte so rasch, daß ein Umschlagspunkt nicht zu sehen war. Diese Erscheinung ist aber nicht dem Einfluß des Äthers selbst zuzuschreiben, denn sie verschwand als sorgfältig gereinigter Äther verwandt wurde. Die Reinigung geschah durch längeres Schütteln mit Quecksilber mit nachfolgender Destillation. Die Störungen sind wohl auf die sich im Äther durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft bildenden superoxydartigen Verbindungen zurückzuführen, die durch das Schütteln mit Quecksilber entfernt werden. Der Umschlagspunkt nach Zugabe von Äther unterschied sich nicht wesentlich von dem in reiner 0,1 n Schwefelsäure erhaltenen, wie die folgenden Angaben zeigen.

Nullpunkt 9,36
Normalelement 13,50
Ein Skalenteil = 0,245 Volt.

Umschlagspunkt in 0,1 n Schwefelsäure

in Skalenteilen	ε_h
0,68	0,523
0,67	0,525
0,67	0,524
0,68	0,523
0,68	0,523

Zugabe von 5 ccm Ätherlösung, gesättigte Lösung von Äther in 0,1 n Schwefelsäure. Gesamtvolumen 75 ccm

0,76	0,505
0,74	0,509
0,73	0,511
0,74	0,509
0,75	0,506
0,75	0,506

Zugabe von 5 ccm Ätherlösung.

0,78	0,501
0,78	0,501
0,79	0,409
0,78	0,501
0,75	0,506
0,76	0,505

Zugabe von 5 ccm Ätherlösung.

0,75	0,506
0,76	0,505
0,75	0,506
0,75	0,506

Wie aus den Versuchen hervorgeht sind also stark oberflächenaktiven Stoffe nicht im Stande, die Lage des Umschlagspunktes zu verschieben. Der Gedanke war ja nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen, daß bei den Bedingungen, die die mechanische

Existenzfähigkeit der beim Umschlagspunkt verschwindenden schützenden Schicht bewirken, Oberflächenkräfte eine wesentliche Rolle spielen würden; es wäre dann zu erwarten gewesen, daß die Lage des Umschlagspunktes durch diese stark oberflächenaktiven Stoffe in irgend einer Weise beeinflußt worden wäre. Da dies nun nicht der Fall ist, so kann man wohl auch, ohne auf weitere Spekulationen einzugehen, sagen, daß eben Oberflächenkräfte für die Existenzfähigkeit der schützenden Schicht keine Rolle spielen.

Schwache Säuren.

Bei der Untersuchung des Einflusses oberflächenaktiver Stoffe auf die Passivität, in erster Linie auf die Lage des Umschlagspunktes, hatte ich die ebenfalls stark oberflächenaktiven Fettsäuren, wie Buttersäure, Valeriansäure, u. a. untersucht. Zwar wurde hier gleichfalls ein Einfluß auf den stationären Zustand nicht beobachtet, wohl aber war der Umschlagspunkt gegenüber dem in reiner 0,1 n Schwefelsäure nach der unedlen Seite hin verschoben. Von einer eigentlichen Säurewirkung kann nicht die Rede sein, denn die Konzentration der Wasserstoffionen in der 0,1 n Schwefelsäure wird durch Zugabe kleiner Mengen dieser relativ schwachen Säure natürlich nur unwesentlich erhöht. Vor allem aber erfolgt die Verschiebung des Umschlagspunktes gerade nach der entgegengesetzten Seite als der durch höhere Säurekonzentration bedingten, denn wie Flade fand, wird das Potential des Umschlagspunktes durch höhere Säurekonzentration edler. Mit der Oberflächenaktivität hat die Erscheinung ebenfalls nichts zu tun; es stellte sich nämlich bei weiteren Versuchen heraus, daß fast alle

schwächeren Säuren die gleichen Wirkungen hervorbringen. Es mögen zunächst die Versuchsergebnisse angeführt werden.

Buttersäure.

Die verwandte N-Buttersäure war ein Spezialpräparat von Kahlbaum, das sich als ganz rein erwies. Es wurde eine 2 n Lösung mit 0,1 n Schwefelsäure als Lösungsmittel hergestellt, sie wurde passend verdünnt und darin Umschlagspunktbestimmungen vorgenommen. Es wurden mehrere Versuchsreihen aufgenommen, die alle nahezu dieselben Resultate zeitigten. Ich führe im folgenden eine dieser Reihen genauer an, von den übrigen nur die Mittelwerte (Fig. 1).

Nullpunkt 8,68

Normalelement 12,70

Ein Skalenteil = 0,253 Volt.

Umschlagspunkt in 0,1 n Schwefelsäure

in Skalenteilen	ε_h
0,66	0,524
0,66	0,524
0,65	0,526
0,65	0,525
0,67	0,523
0,66	0,524
0,66	0,524
Im Mittel	
0,66	0,524

Eisenelektrode in 2 n Buttersäure anodisch polarisiert

in Skalenteilen	ε_h
1,22	0,388
1,22	0,386
1,22	0,388
1,21	0,390
1,22	0,388
1,22	0,388
Im Mittel	
1,22	0,388

in Skalenteilen	ε_h
1 n Buttersäure	
1,11	0,414
1,10	0,416
1,11	0,414
1,09	0,417
1,09	0,417
1,10	0,416
1,10	0,416
1,10	0,416
Im Mittel	
1,10	0,416
0,5 n Buttersäure.	
1,01	0,438
0,98	0,446
0,99	0,444
0,99	0,445
0,98	0,445
0,99	0,444
0,99	0,444
Im Mittel	
0,99	0,444
0,25 n Buttersäure.	
0,89	0,472
0,89	0,472
0,89	0,472
0,87	0,476
0,90	0,470
0,90	0,470
0,88	0,474
0,87	0,476
0,90	0,470

in Skalenteilen	ε_h
Im Mittel	
0,89	0,472
0,125 n Buttersäure	
0,77	0,496
0,78	0,494
0,77	0,496
0,76	0,498
0,75	0,499
0,77	0,496
0,76	0,498
0,76	0,498
0,76	0,498
Im Mittel	
0,76	0,498
0,06 n Buttersäure.	
0,76	0,498
0,73	0,507
0,73	0,507
0,72	0,509
0,73	0,507
0,72	0,509
0,73	0,507
0,73	0,507
Im Mittel	
0,73	0,507
0,03 n Buttersäure.	
0,70	0,514
0,70	0,514
0,68	0,518
0,69	0,516

in Skalenteilen	ε_h	in Skalenteilen	ε_h
0,68	0,518	0,65	0,524
0,69	0,516	0,66	0,522
0,69	0,516	Im Mittel	
0,69	0,516	0,66	0,522
Im Mittel		0,007 n Buttersäure.	
0,69	0,516	0,65	0,524
		0,65	0,523
0,015 n Buttersäure.		0,65	0,523
0,67	0,520	0,65	0,523
0,66	0,522	0,65	0,524
0,67	0,520	0,65	0,523
0,66	0,522	0,65	0,523
0,65	0,524	Im Mittel	
0,66	0,522	0,65	0,523

II. Versuchsreihe. (Mittelwerte).

Nullpunkt 8,67
Normalelement 12,64
Ein Skalenteil = 0,256 Volt.

	Umschlagspunkt in Skalenteilen	ε_h
In reiner Schwefelsäure	0,67	0,523
2 n Buttersäure	1,22	0,385
1 n „	1,07	0,420
0,5 n „	1,00	0,440
0,25 n „	0,91	0,468
0,125 n „	0,77	0,495
0,06 n „	0,91	0,510
0,03 n „	0,68	0,518
0,015 n „	0,66	0,522
0,007 n „	0,65	0,523

III. Versuchsreihe. (Mittelwerte).

Nullpunkt 8,65
Normalelement 12,78
Ein Skalenteil = 0,248 Volt.

Umschlagspunkt

	in Skalenteilen	E_h
In reiner Schwefelsäure	0,65	0,525
2 n Buttersäure	1,21	0,390
1 n „	1,08	0,420
0,5 n „	0,99	0,445
0,25 n „	0,90	0,470
0,125 n „	0,75	0,498
0,06 n „	0,73	0,506
0,03 n „	0,71	0,512
0,015 n „	0,68	0,518
0,007 n „	0,67	0,520

Valeriansäure.

Die verwandte Valeriansäure war ein Spezialpräparat von Kahlbaum, das von mir als rein befunden wurde. Da sich Valeriansäure nur zu einem sehr geringen Teil in Wasser löst, war es mir nur möglich, eine schwächer konzentrierte Lösung herzustellen. Es wurde eine 0,2 n Lösung in Schwefelsäure hergestellt; diese wurde passend verdünnt und Umschlagspunktbestimmungen vorgenommen. Es wurden 5 Versuchsreihen aufgenommen die alle nahezu dasselbe Resultat ergaben. Ich kann mich damit begnügen im folgenden eine ausführlich anzuführen, von den anderen nur die Mittelwerte zu geben (vgl. Fig. 2).

Nullpunkt 8,60
Normalelement 12,40
ein Skalenteil = 0,261 Volt.

Umschlagspunkt in 0,1 n Schwefelsäure

in Skalenteilen	ε_h
0,63	0,526
0,64	0,524
0,62	0,528
0,61	0,530
0,62	0,528
0,62	0,528
0,61	0,530
0,62	0,528
Im Mittel	
0,62	0,528

0,2 n Valeriansäure.

Die jedesmalige Passivierung geschah durch anodische Polarisation.

0,89	0,461
0,90	0,459
0,89	0,460
0,87	0,463
0,89	0,461
0,89	0,461
0,88	0,460
0,89	0,461
Im Mittel	
0,89	0,461

in Skalenteilen	ε_h
0,1 n Valeriansäure.	
0,86	0,469
0,87	0,467
0,85	0,471
0,86	0,470
0,87	0,468
0,86	0,469
0,86	0,469
0,86	0,469
Im Mittel	
0,86	0,469
0,05 n Valeriansäure.	
0,82	0,478
0,83	0,476
0,81	0,480
0,80	0,481
0,80	0,481
0,81	0,480
0,81	0,480
0,80	0,481
Im Mittel	
0,81	0,480
0,025 n Valeriansäure.	
0,78	0,486
0,77	0,488
0,76	0,489
0,76	0,489
0,77	0,488
0,77	0,488
0,77	0,488
Im Mittel	
0,77	0,488

in Skalenteilen	ε_h
0,0125 n Valeriansäure	
0,75	0,491
0,71	0,499
0,70	0,501
0,71	0,499
0,69	0,503
0,68	0,505
0,71	0,499
0,71	0,499
Im Mittel	
0,71	0,499
0,006 n Valeriansäure.	
0,68	0,509
0,69	0,509
0,70	0,507
0,68	0,509
0,69	0,508
0,67	0,510
0,68	0,509
Im Mittel	
0,68	0,509
0,003 n Valeriansäure.	
0,68	0,509
0,65	0,516
0,66	0,514
0,66	0,514
0,66	0,514
0,66	0,514
Im Mittel	
0,66	0,514

in Skalenteilen	ε_h	in Skalenteilen	ε_h
0,0015 n Valeriansäure		0,00075 n Valeriansäure.	
0,64	0,520		
0,62	0,522	0,62	0,522
0,62	0,522	0,62	0,522
0,64	0,520	0,61	0,523
0,65	0,518	0,63	0,520
0,65	0,518	0,62	0,522
0,64	0,521	Im Mittel	
Im Mittel		0,62	0,522
0,64	0,521		

II. Versuchsreihe. (Mittelwerte).

Nullpunkt 8,65

Normalelement 12,40

ein Skalerteil = 0,272 Volt.

Umschlagspunkt

	in Skalenteilen	ε_h
In reiner Schwefelsäure	0,64	0,525
0,2 n Valeriansäure	0,92	0,455
0,1 n „	0,88	0,465
0,05 n „	0,84	0,475
0,025 n „	0,77	0,488
0,0125 n „	0,72	0,498
0,006 n „	0,68	0,506
0,003 n „	0,66	0,514
0,0015 n „	0,65	0,518
0,0007 n „	0,64	0,519

III. Versuchsreihe.

Nullpunkt 8,61
Normalelement 12,39
ein Skalenteil = 0,269 Volt.

Umschlagspunkt

	in Skalenteilen	ε_h
reine Schwefelsäure	0,63	0,526
0,2 n Valeriansäure	0,93	0,453
0,1 n „	0,88	0,465
0,05 n „	0,83	0,476
0,025 n „	0,75	0,491
0,0125 n „	0,70	0,502
0,006 n „	0,69	0,508
0,003 n „	0,66	0,514
0,0015 n „	0,64	0,519
0,0007 n „	0,64	0,519

Heptylsäure.

Da die Erscheinungen hier nicht so ausgeprägt, im übrigen aber ganz entsprechend wie bei der Buttersäure sind, führe ich blos einen Versuch an.

Nullpunkt 8,60
Normalelement 12,33
ein Skalenteil = 0,2715.

Umschlagspunkt in 0,1 n Schwefelsäure

in Skalenteilen	ε_h	in Skalenteilen	ε_h
0,61	0,526	0,71	0,525
0,61	0,526	0,61	0,526
0,61	0,528	Im Mittel	
0,60	0,526	0,61	0,526

in Skalenteilen	ε_h
Gesättigte Lösung in Schwefelsäure.	
0,88	0,455
0,86	0,458
0,84	0,461
0,88	0,454
0,88	0,455
0,88	0,455
Im Mittel	
0,88	0,455
Auf die Hälfte verdünnt.	
0,80	0,475
0,81	0,473
0,80	0,474
0,80	0,475
0,80	0,475
0,79	0,476
0,80	0,475
Im Mittel	
0,80	0,475
Auf die Hälfte verdünnt.	
0,76	0,486
0,75	0,487
0,77	0,485
0,77	0,484
0,76	0,486
0,76	0,486

in Skalenteilen	ε_h
Auf die Hälfte verdünnt.	
0,71	0,498
0,70	0,499
0,72	0,497
0,71	0,498
Im Mittel	
0,71	0,498
Auf die Hälfte verdünnt.	
0,67	0,510
0,68	0,509
0,67	0,510
0,67	0,510
0,67	0,510
Im Mittel	
0,67	0,510
Auf die Hälfte verdünnt.	
0,64	0,518
0,64	0,519
0,64	0,518
0,64	0,518
Im Mittel	
0,64	0,518
Auf die Hälfte verdünnt.	
0,62	0,522
0,62	0,521

in Skalenteilen	ε_h	in Skalenteilen	ε_h
Im Mittel		0,62	0,522
0,76	0,486	0,62	0,522
Im Mittel		0,61	0,523
0,62	0,522	0,62	0,522
Auf die Hälfte ver-		0,61	0,523
dünnt.		Im Mittel	
0,62	0,523	0,61	0,522
0,61	0,522		

Es wurden weiter noch Versuche angestellt mit Oxalsäure, Malonsäure Bernsteinsäure und Benzoesäure. Bei diesen 4 Säuren konnte der gleiche Effekt wenn auch in geringerem Grade beobachtet werden: eine Verschiebung des Umschlagspunktes nach der unedlen Seite hin. Bei der Oxalsäure traten bei höheren Konzentrationen Störungen auf. Der Umschlagspunkt ließ sich nicht mehr scharf beobachten. Es ist dies wohl auf die Reduktionswirkung der Säure zurückzuführen.

Essigsäure.

Verwandt wurde reine Essigsäure in verschiedenen Konzentrationen. Es wurden verschiedene Versuche angestellt, die alle dasselbe Ergebnis hatten. Ich führe im folgenden einen an.

Nullpunkt 8,49
Normalelement 12,30
ein Skalenteil = 0,269 Volt.

Umschlagspunkt in 0,1 n Schwefelsäure			
in Skalenteilen	ε_h	in Skalenteilen	ε_h
0,62	0,525	2,5 n Essigsäure.	
0,62	0,525	0,63	0,523
0,62	0,525	0,62	0,525
0,61	0,527	0,62	0,525
0,62	0,525	0,62	0,525
0,62	0,525	0,62	0,525
Im Mittel		Im Mittel	
0,62	0,525	0,62	0,525
5 n Essigsäure.		0,2 n Essigsäure.	
0,62	0,525	0,62	0,525
0,61	0,527	0,62	0,525
0,62	0,525	0,61	0,527
0,64	0,523	0,53	0,523
0,62	0,525	0,62	0,525
0,62	0,525	0,62	0,525
Im Mittel		Im Mittel	
0,62	0,525	0,62	0,525

Wie man sieht, tritt auch bei der höchsten Konzentration, 5 n Essigsäure, keine merkliche Verschiebung des Umschlagspunktes ein. Allerdings bleibt auch die Verschiebung nach der edlen Seite hin aus, wie sie der höheren Konzentration der Wasserstoffionen entsprechen würde. Vielleicht kompensieren sich gerade hier die entgegengesetzt wirkenden Einflüsse.

Phosphorsäure.

Verwandt wurde käufliche Phosphorsäurelösung 1,70 zu 84%, die sich als ausreichend rein erwies,

vor allem frei von Halogenionen war. Die Konzentration der Phosphorsäure wurde in der Weise bestimmt, daß sie als Magnesiumpyrophosphat gewogen wurde. Ich ging von einer 5 n Phosphorsäurelösung mit 0,1 n Schwefelsäure als Lösungsmittel aus, die für die einzelnen Versuche mit 0,1 n Schwefelsäure passend verdünnt wurde. Die Wiederpassivierung in der Phosphorsäure geschah durch anodische Polarisation. Es ergab sich nämlich, daß eine Passivierung durch Salpetersäure nicht erforderlich war. Es wurden mehrere Versuchsreihen aufgestellt. Sie alle ergaben dasselbe Resultat, und ich kann mich darauf beschränken, die Ergebnisse einer Reihe ausführlicher anzugeben und von den anderen Reihen Mittelwerte anzuführen.

Nullpunkt 10,00
Normalelement 14,25
ein Skalenteil = 0,2397 Volt.

Umschlagspunkt

in Skalenteilen	ε_h	in Skalenteilen	ε_h
		Eisenelektrode	
in 0,1 n Schwefelsäure in		in 5 n Phosphorsäure.	
12 Stunden.		0,85	0,490
0,67	0,530	0,82	0,496
0,70	0,524	0,83	0,495
0,68	0,527	0,79	0,502
0,68	0,528	0,81	0,497
0,68	0,528	0,82	0,496
0,68	0,528	0,82	0,496
0,67	0,529	0,82	0,496
Im Mittel		Im Mittel	
0,68	0,528	0,82	0,496

in Skalenteilen	ε_h
2,5 n Phosphorsäure.	
0,95	0,458
0,96	0,457
0,96	0,457
0,97	0,456
0,96	0,457
0,96	0,457
Im Mittel	
0,96	0,457
1,25 n Phosphorsäure.	
0,99	0,448
1,00	0,447
1,01	0,445
1,02	0,444
1,00	0,446
1,01	0,446
1,01	0,446
Im Mittel	
1,01	0,446
0,625 n Phosphorsäure	
0,96	0,457
0,96	0,457
0,96	0,457
0,96	0,457
Im Mittel	
0,96	0,457
0,312 n Phosphorsäure	
0,89	0,470
0,88	0,471
0,89	0,470
0,89	0,470
Im Mittel	
0,89	0,470
0,156 n Phosphorsäure	
0,84	0,482
0,81	0,487 ?
0,84	0,482
0,84	0,482
0,84	0,482
Im Mittel	
0,84	0,482
0,078 n Phosphorsäure	
0,80	0,491
0,80	0,491
0,80	0,491
0,80	0,491
Im Mittel	
0,80	0,491
0,039 n Phosphorsäure	
0,74	0,502
0,74	0,502
0,75	0,501
0,74	0,502
0,74	0,502
0,74	0,502
Im Mittel	
0,74	0,502

in Skalenteilen	ε_h	in Skalenteilen	ε_h
0,019 n Phosphorsäure		0,74	0,502
0,74	0,502	0,74	0,502
0,75	0,501	Im Mittel	
0,74	0,502	0,74	0,502
0,74	0,502		

II. Versuchsreihe (Mittelwerte).

Nullpunkt 10,05
Normalelement 14,27
ein Skalenteil = 0,240 Volt.

Eisenelektrode in 0,1 n H_2SO_4 in stationärem Zustande	in Skalenteilen	ε_h
	0,68	0,527
5 n Phosphorsäure	0,82	0,496
2,5 n „	0,94	0,469
1,25 n „	1,00	0,446
0,625 n „	0,95	0,458
0,312 n „	0,86	0,478
0,156 n „	0,82	0,488
0,078 n „	0,79	0,492
0,039 n „	0,75	0,501
0,019 n „	0,73	0,505

III. Versuchsreihe (Mittelwerte).

Nullpunkt 10,07
Normalelement 14,29
ein Skalenteil = 0,242 Volt.

Eisenelektrode in 0,1 n H_2SO_4	in Skalenteilen	ε_h
	0,67	0,529
5 n Phosphorsäure	0,78	0,504
2,5 n „	0,98	0,453
1,25 n „	1,05	0,437
0,625 n „	0,98	0,453

	in Skalenteilen	ε_h
0,312 n Phosphorsäure	0,88	0,471
0,156 n „	0,83	0,484
0,078 n „	0,79	0,492
0,039 n „	0,74	0,502
0,019 n „	0,74	0,502

(Vgl. Fig. 3.) Es zeigt sich also folgendes Verhalten. Bei einem geringen Gehalt der 0,1 n Schwefelsäure an Phosphorsäure tritt zunächst ganz analog wie bei den anderen schwachen Säuren eine Verschiebung des Umschlagspunktes nach der unedlen Seite hin auf, die mit steigender Konzentration der Phosphorsäure zunimmt. Die Verschiebung erreicht aber ein Maximum und bei weiterer Erhöhung der Phosphorsäure-Konzentration nähert sich die Lage des Umschlagspunktes wieder der in der reinen 0,1 n Schwefelsäure, die sie allerdings nicht erreicht. Dieses eigentümliche Verhalten kann man sich wohl am einfachsten so erklären, daß man eine Gegenwirkung zweier Faktoren annimmt: Der spezifischen Wirkung der schwachen Säure und der Wirkung der höheren Konzentration der Wasserstoffionen. Zunächst überwiegt die erste, dann die zweite.

Für die eigentümliche Tatsache, daß, von der Essigsäure abgesehen, alle untersuchten schwächeren Säuren eine Verschiebung des Umschlagspunktes nach der unedlen Seite hin, also eine Erschwerung des Aktivwerdens bewirken, habe ich bisher noch keine brauchbare Erklärungsmöglichkeit finden können. Es wird zweckmäßig sein, die Lösung dieser Frage zurückzustellen, bis für die Erscheinung des Umschlagspunktes selbst eine brauchbare Theorie vorhanden ist.

Oxydationsmittel.

Man kann von vornherein erwarten, daß Oxydationsmittel ganz allgemein im Sinne einer Begünstigung des passiven Zustandes wirksam sein werden, und zwar werden sie einmal bewirken, daß das Aktivwerden erschwert wird, also der Umschlagspunkt nach der unedlen Seite hin verschoben, oder überhaupt ein Aktivwerden verhindert wird. Zweitens könnte man noch an die Möglichkeit denken, daß der stationäre Zustand in der Weise beeinflußt wird, daß ein noch höherer Grad der Passivität erreicht wird, was daran zu erkennen wäre, daß die Minimalstromstärke nach Zugabe des Oxydationsmittels noch geringer werden müßte. Eine einfache Überlegung führt aber zu dem Schluß, daß diese Wirkung der Oxydationsmittel kaum zu erwarten ist. Im stationären Zustande ist das Potential der passiven Elektrode nur wenig von dem der Chromsäureelektrode — Platin umgeben von einer gesättigten Lösung von Chromtrioxyd — verschieden, es entspricht also schon einem hohen Sauerstoffpotential. Die Oxydationspotentiale verdünnterer Lösungen von Oxydationsmitteln werden also keinen Einfluß ausüben können. Ich habe Versuche mit Kaliumpermanganat und mit Chromsäure angestellt. Die Ergebnisse entsprachen ganz den obigen Erwartungen.

Kaliumpermanganat.

Eine Beeinflussung des stationären Zustandes durch Zugabe von Kaliumpermanganat zur 0,1 n Schwefelsäure konnte nicht beobachtet werden. Bei Versuchen zur Bestimmung des Umschlagspunktes stellte es sich heraus, daß schon relativ sehr geringe

Konzentrationen von Kaliumpermanganat das Aktivwerden in der 0,1 n Schwefelsäure verhinderten. Nur wenn so kleine Mengen von Permanganat vorhanden waren, daß eine nur eben noch wahrnehmbare Rosafärbung da war, trat ein Umschlagspunkt auf, der aber nicht merklich verschieden von dem in reiner 0,1 n Schwefelsäure war, was ja bei der geringen Konzentration des Oxydationsmittels durchaus verständlich ist. Sowie die Konzentrationen an Kaliumpermanganat etwas größer wurden, trat beim Öffnen des Stromkreises zwar ein Abfall des Potentials der passiven Elektrode ein, es wurde aber nach einiger Zeit ein Minimalwert erreicht, der dann nicht mehr unterschritten wurde und der immer oberhalb des Umschlagspunktes blieb. Die Elektrode blieb dauernd — bei einem Versuch habe ich 15 Stunden lang beobachtet — passiv. Man hätte vermuten können, daß diese das Aktivwerden verhindernden Lösungen im Stande sein würden, ihrerseits eine aktive Elektrode auch ohne Unterstützung durch anodische Polarisation passiv zu machen. Dies war jedoch nicht der Fall. Das Potential einer durch kathodische Polarisation bis zur Wasserstoffentwicklung in 0,1 n Schwefelsäure aktivierten Elektrode stieg zwar auf Zusatz von Permanganat etwas an, es wurde jedoch nicht der Umschlagspunkt nach der passiven Seite hin überschritten.

Chromsäure.

Daß auch bei diesem Oxydationsmittel ein Einfluß auf den stationären Zustand nicht beobachtet werden konnte, dafür mögen folgende Versuche angeführt werden:

Potential der passiven Eisenelektrode
in 0,1 n Schwefelsäure und Stromstärke.

Potential	Stromstärke
$\varepsilon_h = 0{,}750$	$0{,}002 \times 10^{-4}$
5 ccm 0,125 n Chromsäurelösung	
0,750	$0{,}002 \times 10^{-4}$
10 ccm 0,2 n Chromsäurelösung	
0,762	$0{,}002 \times 10^{-4}$

Die Veränderungen sind jedenfalls ganz unbedeutend.

Bei der Bestimmung des Umschlagspunktes erhielt ich bei höheren Konzentrationen wieder das gleiche Ergebnis wie beim Kaliumpermanganat, die Elektrode wurde überhaupt nicht aktiv. Bei geringeren Konzentrationen war aber ein Umschlagspunkt zu beobachten, dessen Lage den Erwartungen entsprach, er war unedler als in der reinen Schwefelsäure.

Verwandt wurde 2 n Chromsäurelösung in 0,1 n Schwefelsäure. Diese wurde passend verdünnt und Umschlagspunktsbestimmungen vorgenommen.

Nullpunkt 10,34
Normalelement 14,44
ein Skalenteil = 0,249 Volt.

Umschlagspunkt in 0,1 n Schwefelsäure

in Skalenteilen	ε_h
0,67	0,524
0,65	0,526
0,67	0,524
0,66	0,525

in Skalenteilen	ε_h
0,67	0,524
0,66	0,525
Im Mittel	
0,66	0,525

2 n Chromsäurelösung.

Der Umschlagspunkt ist nicht zu erhalten. Elektrode in offenem Stromkreis 4 Stunden.

1 n Chromsäurelösung.

Umschlagspunkt ist nicht zu erhalten. Elektrode im offenen Stromkreis 5 Stunden.

0,5 n Chromsäurelösung.

Umschlagspunkt ist nicht zu erhalten. Elektrode im offenen Stromkreis 1½ Tag. Endpotential: $E_h = 0{,}672$.

0,25 n Chromsäurelösung.

Umschlagspunkt ist nicht zu erhalten, obwohl das Endpotential sehr weit im unedlen Bereich liegt. Elektrode im offenen Stromkreis 1½ Tag. Endpotential $\varepsilon_h = -0{,}024$.

0,125 n Chromsäurelösung.

Umschlagspunkt

in Skalenteilen	ε_h
0,90	0,470
0,91	0,468
0,92	0,466
0,90	0,470
0,89	0,472
0,90	0,470
0,90	0,470

Bei Stromschluß wird die Elektrode wieder passiv. Es genügt also die bloße elektromotorische Kraft des Elementes, um die Eisenelektrode zu passivieren.

0,063 Chromsäure.

0,74	0,508
0,73	0,510
0,75	0,506
0,75	0,505
0,75	0,506
0,75	0,506

0,03 n Chromsäurelösung.

0,68	0,522
0,70	0,519
0,69	0,520
0,67	0,523
0,68	0,522
0,68	0,522

Hier ist bei Stromschluß keine Passivität mehr zu erreichen.

0,015 n Chromsäurelösung.

0,67	0,523
0,66	0,524
0,68	0,522
0,67	0,523
0,67	0,523

Reduktionsmittel.

Bei dem Zusatz von Reduktionsmitteln zu der 0,1 n Schwefelsäure, war natürlich der entgegengesetzte Einfluß auf die passive Eisenelektrode zu erwarten, wie bei den Oxydationsmitteln. Man konnte annehmen, daß der hohe Grad der Passivität, den man an der Eisenelektrode in stationärem Zustande hat, hier in merklicher Weise herabgesetzt würde, das Aktivwerden erleichtert, der Umschlagspunkt

nach der edlen Seite hin verschoben würde. Dieses Verhalten konnte ich jedoch bei den von mir untersuchten Reduktionsmitteln nur bei der schwefligen Säure beobachten, während sich die übrigen Stoffe anders verhielten.

Schweflige Säure.

Gibt man zu der 0,1 n Schwefelsäure, in der sich eine passive Eisenelektrode in stationärem Zustande befindet, eine kleine Menge schwefliger Säure — ich verwandte eine Lösung, die durch Einleiten von Schwefeldioxyd in 0,1 n Schwefelsäure hergestellt war, die Gehaltsbestimmung geschah jodometrisch — so nahm die Stromstärke sofort um beträchtliche Werte zu (von $J = 0{,}008 - 0{,}484 \times 10^{-4}$) und entsprechend sank auch das Potential der passiven Elektrode. Genaue Messungen ließen sich aber nicht anstellen, da alsbald lebhafte Schwankungen auftraten, die nicht wieder zur Ruhe kamen. Bei vermehrtem Zusatz von schwefliger Säure wurden die Schwankungen noch intensiver. Solche Unregelmäßigkeiten an passiven Elektroden lassen sich meist recht gut durch die Annahme von lokalen Unterschieden im Verhalten einzelner Stellen der Elektrodenoberfläche erklären. Derartiges mag wohl auch hier vorgelegen haben, wenn es auch nicht sicher nachweisbar war. Die die Passivität ungünstig beeinflussende Wirkung des Reduktionsmittels ist aber unverkennbar.

Die der Erwartung entsprechende Verschiebung des Umschlagspunktes geht aus folgenden Versuchen hervor.

Nullpunkt 10,23
Normalelement 14,30
ein Skalenteil = 0,2504 Volt.

Umschlagspunkt in Skalenteilen	ε_h
0,68	0,524
0,67	0,526
0,66	0,527
0,67	0,526
0,67	0,526
0,66	0,527
0,67	0,526

0,12 n schweflige Säurelösung.
Passivierung durch Salpetersäure.

0,59	0,544
0,58	0,548
0,59	0,544
0,60	0,542
0,59	0,544
0,59	0,544

1 n schweflige Säurelösung.
Passivierung durch Salpetersäure.

0,53	0,559
0,54	0,557
0,53	0,559
0,53	0,559

2 n schweflige Säurelösung.
Passivierung durch Salpetersäure.

0,37	0,596

Es war nur dieser eine Umschlagspunkt zu erhalten. Trotz mehrfach angestellter Versuche gelang

es mir nicht, noch einmal bei einer 2 n Lösung oder gar einer höher konzentrierten einen Umschlagspunkt zu erhalten. Wohl aber liess sich von jetzt ab die Passivierung durch anodische Polarisation bewerkstelligen, was vorher nicht gelang.

Phosphorige Säure.

Phosphorige Säure — es wurde ein von Kahlbaum bezogenes Präparat verwandt, das frei von Halogenionen war, die quantitative Bestimmung geschah durch Wägen von aus Merkurichloridlösung abgeschiedenen Merkurochlorid — zeigte nur zum Teil das Verhalten, das von einem Reduktionsmittel zu erwarten gewesen wäre. Der stationäre Zustand wurde nach Zugabe von phosphoriger Säure in keiner Weise verändert. Ein deutlicher Einfluß der Säure war bei der Bestimmung des Umschlagspunktes zu beobachten. Einmal war der zeitliche Verlauf des Potentialabfalles nach dem Öffnen des Stromkreises anders, als in der reinen Schwefelsäure. Während hier, wie schon oben beschrieben, zuerst ein steiler Abfall erfolgt, an den sich dann ein sehr viel flacher, ja vielfach horizontal verlaufendes Stück der Zeit-Potentialkurve anschließt und sich erst kurz vor dem Umschlagspunkt die Geschwindigkeit etwas vergrößert, tritt bei Gegenwart der phosphorigen Säure bei der Öffnung des Stromkreises sofort ein steiler Abfall bis dicht an den Umschlagspunkt heran ein. Dies dauert etwa 1 Sekunde, während in reiner Schwefelsäure die gleiche Strecke in sehr viel längerer Zeit — bis zu 2½ Stunden habe ich beobachtet — zurückgelegt wird. Bei Gegenwart der phosphorigen Säure bleibt dann das Potential einige Sekunden

(4—8 etwa) auf einem Punkt stehen, von dem aus dann plötzlich ruckweise das Aktivwerden erfolgt, und der als Umschlagspunkt anzusehen ist. Wie aus den Versuchen hervorgeht, ist er auch hier sicher reproduzierbar.

Nullpunkt 10,40
Normalelement 14,40
ein Skalenteil = 0,254 Volt.

Umschlagspunkt in 0,1 n Schwefelsäure

in Skalenteilen	ε_h
0,66	0,524
0,66	0,524
0,66	0,524
0,66	0,524
0,66	0,524

0,04 n phosphorige Säure.

0,93	0,457
0,93	0,457
0,93	0,457
0,93	0,457

0,08 n phosphorige Säure.

1,08	0,420
1,03	0,420
1,08	0,420
1,08	0,420

0,12 n phosphorige Säure.

1,09	0,418
1,08	0,420
1,09	0,418
1,09	0,418

0,3 n phosphorige Säure.

in Skalenteilen	ε_h
1,09	0,418
1,09	0,418
1,09	0,418

Wie man sieht, ist der Umschlagspunkt gegenüber der reinen Schwefelsäure nach der unedlen Seite verschoben, also entgegengesetzt wie man es eigentlich bei einem Reduktionsmittel erwarten sollte. Wir treffen hier wieder den Einfluß der schwachen Säure, der den des Reduktionsmittels, wenn er überhaupt vorhanden ist, überwiegt. Die veränderte Art des Potentialabfalles zu der Reduktionswirkung in Beziehung zu setzen, liegt ja nahe. Man könnte vermuten, daß die Veränderungen in der chemischen Oberflächenbeschaffenheit, die ich für die sekundäre Passivität der Eisenelektrode verantwortlich machen wollte, durch das Reduktionsmittel schneller zerstört wird, als es in der reinen Schwefelsäure der Fall ist. Daß dann hier die Wirkung des Reduktionsmittels auftritt, während sie beim Umschlagspunkt nicht erkennbar war, hätte man durch die Annahme zu erklären, daß primäre und sekundäre Passivität (vergl. S. 34), durch Stoffe sehr verschiedenen Oxydationsvermögens herbeigeführt werden (vergl. weiter unten bei Wasserstoffsuperoxyd).

Andere Reduktionsmittel.

Es wurden noch Versuche angestellt mit Hydroxylamin, Schwefelwasserstoff und Blausäure, doch konnte bei keinem der drei Stoffe wesentliche positive Resultate beobachtet werden, weder der stationäre

Zustand noch die Lage des Umschlagspunktes wurden merklich beeinflußt. Dies Ergebnis ist namentlich bei der Blausäure von Interesse, da man hier außer ihrer Wirkung als Reduktionsmittel auch die als schwache Säure hätte erwarten sollen. Dann konnte man aber auch daran denken, daß die ja besonders gegenüber Eisenverbindungen außerordentlich intensive Neigung der Blausäure sich komplexbildend zu betätigen, auf die Passivität dieses Metalles nicht ohne Einfluß sein würde. Wenn die Passivität des Eisens durch eine darauf gelagerte Oxydschicht bedingt wird, dann kann dieses Oxyd von Blausäure garnicht oder nur sehr langsam gelöst werden.

Wasserstoffsuperoxyd.

Die Untersuchungen mit Wasserstoffsuperoxyd erforderten insofern ein besonderes Interesse, als Wasserstoffsuperoxyd gemäß seiner Doppelnatur als Oxydations- und als Reduktionsmittel wirken kann, und man demgemäß mit der Möglichkeit rechnen mußte, daß sich ein doppelter Einfluß bemerkbar machen würde. Das verwandte Wasserstoffsuperoxyd wurde hergestellt durch Verdünnen von chemisch reinem 30%igen Perhydrol (Merk.) mit 0,1 n Schwefelsäure. Die Konzentrationen wurden nach jedem einzelnen Versuch durch Titration mit 0,1 n Permanganatlösung ermittelt. Daß diese Endkonzentrationen nicht wesentlich verschieden waren von denen während der Dauer des Versuches vorhandenen, wurde durch gelegentliche Zwischentitrationen festgestellt. Daß beträchtliche Änderungen auftreten konnten, war von vornherein schon deswegen kaum anzunehmen, weil sich Wasserstoffsuperoxyd in

Schwefelsäurelösung nur äußerst langsam zersetzt und die Veränderungen, die durch den Stromdurchgang an der Elektrode herbeigeführt werden könnten, wegen der geringen Stromstärke nur minimal sein konnten.

Einfluß von Wasserstoffsuperoxyd auf den stationären Zustand.

Eisenelektrode in 0,1 n Schwefelsäure in passivem Zustand nach 2 Stunden. Im Stromkreis war ein Widerstand von 25500 Ohm. Temperatur 17 Grad.

Zeit	Stromstärke	Potential
2 Std. nach Passivierung	0,008	0,757

Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd (8,12 % ige Lösung).

Zeit	Stromstärke
einige Sekunden nach Zugabe	$0{,}269 \times 10^{-4}$
2 Minuten	$0{,}215 \times 10^{-4}$
4 „	$0{,}161 \times 10^{-4}$
6 „	$0{,}107 \times 10^{-4}$
10 „	$0{,}081 \times 10^{-4}$
12 „	$0{,}054 \times 10^{-4}$
15 „	$0{,}027 \times 10^{-4}$
20 „	$0{,}027 \times 10^{-4}$
30 „	$0{,}027 \times 10^{-4}$

Das Potential war am Ende dieses Versuches, also nach Erreichung des stationären Zustandes: $\varepsilon_h = 0{,}715$.

5,05 % ige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd.

Stromstärke in reiner Schwefelsäure 0,007.

Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd.

Zeit	Stromstärke
einige Sekunden nach Zugabe	$0{,}215 \times 10^{-4}$
2 Minuten	$0{,}134 \times 10^{-4}$
3 „	$0{,}108 \times 10^{-4}$
5 „	$0{,}056 \times 10^{-4}$
7 „	$0{,}041 \times 10^{-4}$
10 „	$0{,}027 \times 10^{-4}$
20 „	$0{,}022 \times 10^{-4}$
25 „	$0{,}022 \times 10^{-4}$
30 „	$0{,}022 \times 10^{-4}$

Das Potential nach Erreichung des stationären Zustandes war $E_h = 0{,}738$.

1,2% Lösung von Wasserstoffsuperoxyd.
Stromstärke in reiner Schwefelsäure 0,008.

Zeit	Stromstärke
einige Sek. nach Zugabe	$0{,}107 \times 10^{-4}$
2 Min.	$0{,}054 \times 10^{-4}$
3 „	$0{,}040 \times 10^{-4}$
5 „	$0{,}032 \times 10^{-4}$
10 „	$0{,}027 \times 10^{-4}$
15 „	$0{,}016 \times 10^{-4}$
20 „	$0{,}016 \times 10^{-4}$
30 „	$0{,}016 \times 10^{-4}$

Das erreichte Endpotential war $\varepsilon_h = 0{,}750$.

Es zeigt sich also folgendes: Unmittelbar nach Zugabe des Wasserstoffsuperoxydes steigt die Stromstärke bis zu einer relativ sehr beträchtlichen Höhe, fällt alsdann wieder langsam ab, bis sich nach einer gewissen Zeit, die aber nie eine halbe Stunde überschreitet, ein stationärer Zustand einstellte. Potentialmessungen wurden vor Erreichung des stationären Zustandes nicht ausgeführt. Das Potential ändert sich aber

natürlich proportional der Stromstärke, da der Widerstand im Stromkreis derselbe blieb und das Potential der Chromsäureelektrode sich nicht änderte. Dass das letztere der Fall war, wurde durch gelegentliche Messungen kontrolliert.

Der Einfluß der Konzentration des Wasserstoffsuperoxydes liegt, wie aus den Versuchen hervorgeht so, daß mit steigenden Konzentrationen die auftretenden Änderungen größer werden. Die Zeit, die erforderlich war, damit sich wieder stationärer Zustand einstellte, war bei allen Versuchen ungefähr dieselbe.

Besonderes Interesse verdient die Differenz des Potentiales zwischen dem stationären Zustand in reiner 0,1 n Schwefelsäure und dem nach Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd erreichten, bei sonst gleichen Versuchsbedingungen, gleichen Widerstand im Stromkreis, etc. Außer den drei beschriebenen Versuchen wurden noch ganz analoge mit 2% igen, 0,5%, 0,2% und 0,1% Wasserstoffsuperoxydlösungen ausgeführt, deren Resultate in Bezug auf Anfangs- und Endpotential in der folgenden Tabelle angeführt sind.

Konzentr. des Wasserstoff-superoxyds	Potential in 0,1 n Schwefel-säure	Potential nach Zugabe von Wasserstoff-superoxyd	Differenz beider Potentiale
8,12%	$\varepsilon_h = 0{,}757$	$\varepsilon_h = 0{,}715$	0,042
5,05%	0,760	0,738	0,022
2,10%	0,758	0,745	0,013
1,2 %	0,756	0,750	0,006
0,52%	0,757	0,754	0,003
0,21%	0,757	0,755	0,002
0,1 %	0,758	0,756	0,002

Vgl. Fig. 4.

Wie man sieht, sind die Differenzen von Anfangs- und Endpotential umso größer, je höher die Konzentration des Wasserstoffsuperoxydes ist. Allerdings ist der Unterschied bei den niedrigen Konzentrationen nur klein, doch bleibt das Potential bei Gegenwart des Wasserstoffsuperoxyd immer unedler, als das in der reinen 0,1 n Schwefelsäure. Die graphische Darstellung (siehe Fig.) ergibt im Gebiet der höheren Konzentration in erster Annäherung eine gerade Linie. Wird die Konzentration niedriger, so biegt die Gerade in ein flacher verlaufendes Stück um. Bei der Kleinheit des absoluten Betrages der Differenz werden hier Meßfehler einen großen Einfluß ausüben und es läßt sich nicht viel daraus entnehmen.

An der im stationärem Zustand befindlichen passiven Eisenelektrode hat man entsprechend ihrem hohen, von dem der Chromsäureelektrode nur wenig verschiedenen Potential, das Vorhandensein von Sauerstoff in relativ hoher Konzentration anzunehmen. Dieser Sauerstoff kann natürlich durch Reduktionsmittel gebunden werden. Geschieht dies, so wird dadurch der stationäre Zustand gestört, das Potential der Elektrode wird unedler. Dies hat aber andrerseits zur Folge, daß die Stromstärke und damit die an der Elektrode gebildete Sauerstoffmenge zunimmt. Man sollte erwarten, daß es zur Ausbildung eines neuen stationären Zustandes kommt, dem entsprechend dem vermehrten Sauerstoffverbrauch eine höhere Stromstärke zukommen würde. Ob durch ein Reduktionsmittel ein derartiger Effekt in merklicher Weise herbeigeführt wird, ist eine Frage der Reaktionsgeschwindigkeit. Ich fand oben, daß manche Reduktionsmittel überhaupt keine Wirkung in dieser Hinsicht ausüben. Bei der schwefligen Säure trat

zwar die Erhöhung der Stromstärke ein aber ein neuer stationärer Zustand wollte sich nicht einstellen, was ich auf störende Einflüsse sekundärer Art zurückführen wollte. Hier beim Wasserstoffsuperoxyd liegen die Verhältnisse noch anders: eine sofort eintretende Erhöhung der Stromstärke, die dann allmählich wieder herunter geht. Man muß daraus schließen, daß die Geschwindigkeit, mit der das jetzt als Reduktionsmittel wirkende Wasserstoffsuperoxyd mit dem an der passiven Elektrode vorhandenem Sauerstoff reagiert im Anfang relativ groß ist; dann aber allmählich wieder zurück geht. Von K. Bornemann[1]) ist gefunden worden, daß die die Wasserstoffsuperoxydzersetzung katalytisch beschleunigende Wirkung des Platins durch Wasserstoffsuperoxyd selbst herabgesetzt wird. Analog kann man auch bei meinen Versuchen annehmen, daß die Oberfläche der im stationären Zustand befindlichen passiven Elektrode, sich zunächst in einem Zustand befindet, bei dem eine relativ schnelle Umsetzung der Sauerstoffbeladung mit Wasserstoffsuperoxyd erfolgt, daß aber durch den Einfluß des Wasserstoffsuperoxydes selbst, die Oberfläche eine Beschaffenheit erhält, in der die genannte Reaktion sich immer langsamer vollzieht, bis es schließlich zu einem stationären Zustand kommt, in dem die Stromstärke beträchtlich kleiner ist, als unmittelbar nach Zugabe des Wasserstoffsuperoxydes. Bei geringeren Konzentrationen ist diese Stromstärke nur um einen geringen Betrag größer als in der reinen Schwefelsäure.

Bei seinen Untersuchungen über Stromstärke und Potential von passiven Eisenelektroden in reiner 0,1 n Schwefelsäure fand Flade, daß bei Widerstands-

1) K. Bornemann, Zeitschr. f. Elektrochemie 15, 673 (1909).

änderungen im Stromkreis sich zwar das Potential änderte, nicht aber die Stromstärke. Es sollte geprüft werden, ob eine passive Eisenelektrode, an der sich nach Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd ein neuer stationärer Zustand eingestellt hat, sich ebenso verhält.

Versuch I.

Temperatur 17 Grad. Potential der passiven Eisenelektrode in 0,1 n Schwefelsäure $\varepsilon_h = 0{,}757$.

Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd.

8,12% Lösung.

Zeit	Widerstand	Potential	Stromstärke
30 Min. n. Zug.	25500	0,715	$0{,}027 \times 10^{-4}$
35 „	10500	0,762	$0{,}030 \times 10^{-4}$
40 „	9500	0,766	$0{,}030 \times 10^{-4}$
45 „	7500	0,776	$0{,}030 \times 10^{-4}$
50 „	4500	0,780	$0{,}035 \times 10^{-4}$
55 „	500	0,790	$0{,}035 \times 10^{-4}$

Versuch II.

$\varepsilon_h = 0{,}760$, 5,05% Lösung.

30 „	25500	0,738	$0{,}022 \times 10^{-4}$
35 „	10500	0,757	$0{,}023 \times 10^{-4}$
40 „	9500	0,770	$0{,}023 \times 10^{-4}$
45 „	7500	0,780	$0{,}024 \times 10^{-4}$
50 „	4500	0,786	$0{,}027 \times 10^{-4}$

Versuch III.

2,10% Lösung.

30 „	25500	0,745	$0{,}022 \times 10^{-4}$
35 „	10500	0,766	$0{,}022 \times 10^{-4}$
40 „	9500	0,768	$0{,}022 \times 10^{-4}$
Zeit	Widerstand	Potential	Stromstärke
45 Min n. Zug.	7500	0,773	$0{,}022 \times 10^{-4}$
50 „	4500	0,785	$0{,}027 \times 10^{-4}$
55 „	500	0,790	$0{,}027 \times 10^{-4}$

Versuch IV.

1,2% Lösung.

30 „	25500	0,750	$0{,}016 \times 10^{-4}$
35 „	10500	0,774	$0{,}016 \times 10^{-4}$
40 „	9500	0,775	$0{,}016 \times 10^{-4}$
45 „	7500	0,780	$0{,}016 \times 10^{-4}$
50 „	4500	0,785	$0{,}018 \times 10^{-4}$
55 „	500	0,789	$0{,}018 \times 10^{-4}$

Versuch V.

0,52% Lösung.

30 „	25500	0,754	$0{,}11 \times 10^{-4}$
35 „	10500	0,770	$0{,}11 \times 10^{-4}$
40 „	9500	0,770	$0{,}11 \times 10^{-4}$
45 „	7500	0,778	$0{,}11 \times 10^{-4}$
50 „	4500	0,785	$0{,}11 \times 10^{-4}$
55 „	500	0,790	$0{,}11 \times 10^{-4}$

Versuch VI.

0,1% Lösung.

30 „	25500	0,756	$0{,}008 \times 10^{-4}$
35 „	10500	0,772	$0{,}008 \times 10^{-4}$
40 „	9500	0,773	$0{,}008 \times 10^{-4}$
45 „	7500	0,779	$0{,}008 \times 10^{-4}$

0,1 % Lösung.

50	„	4500	0,786	$0{,}008 \times 10^{-4}$
55	„	500	0,790	$0{,}008 \times 10^{-4}$

Wie man sieht, besteht auch hier eine weitgehende Unabhängigkeit der Stromstärke vom Widerstand im Stromkreis.

Umschlagspunkt-Änderungen.

Die Konzentration des Wasserstoffsuperoxydes wurde nach jedem Versuche durch Titration mit Permanganat ermittelt. Bei der Wiederpassivierung der aktiv gewordenen Eisenelektrode in der Wasserstoffsuperoxydlösung ergaben sich keine besonderen Schwierigkeiten. Meist wurde anodisch polarisiert, bisweilen auch durch konzentrierte Salpetersäure. Es wird dies an den betreffenden Stellen vermerkt werden. Ich kann aber auch jetzt schon hervorheben, daß durch die verschiedenen Passivierungs-Methoden wie schon oben erwähnt Unterschiede in der Lage des Umschlagspunktes nicht bedingt wurden. Diese Lage selbst zeigte sich bei der Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd nach der unedlen Seite hin verschoben und zwar umsomehr, je höher die Konzentration des Wasserstoffsuperoxydes war. Bei noch höheren Konzentrationen wurde die Elektrode überhaupt nicht mehr aktiv.

Der Verlauf des Potentialabfalles nach Öffnen des Stromkreises ist aber bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd verschieden von dem in reiner 0,1 n Schwefelsäure. Ich habe oben schon ausführlich beschrieben (vgl. S. 34 und 68) wie der Potentialabfall in reiner Schwefelsäure verläuft. Bei Gegenwart von

Wasserstoffsuperoxyd erfolgt der ganze Vorgang sehr viel schneller und die Kurve zeigt im allgemeinen einen stetigen, bei hohen Konzentrationen sehr steilen bei niedrigeren Konzentrationen flacher verlaufenden Abfall. Vor allem war das in reiner 0,1 n Schwefelsäure auftretende sehr flach geneigte Stück der Kurve ganz verschwunden.

Nullpunkt 9,83
Normalelement 13,95
ein Skalenteil = 0,247.

Umschlagspunkt in 0,1n Schwefelsäure

in Skalenteilen	ε_h
0,66	0,525
0,64	0,530
0,67	0,524
0,66	0,525
0,66	0,525
0,66	0,525

8,24% Wasserstoffsuperoxydlösung.

Bei dieser Konzentration ist kein Umschlagspunkt zu erhalten. Der Versuch erstreckte sich über zwei Stunden.

5,12% Wasserstoffsuperoxydlösung.

Auch bei dieser Konzentration ist kein Umschlagspunkt zu erhalten. Der Versuch erstreckte sich über 1½ Stunde.

2,02% Wasserstoffsuperoxydlösung.

Auch hier ist kein Umschlagspunkt zu erhalten. Der Versuch dauerte 2½ Stunde.

1% Wasserstoffsuperoxydlösung.

Hier wurde der Umschlagspunkt zuerst erreicht.

in Skalenteilen	ε_h
1,10	0,425
1,11	0,423
1,11	0,423
1,09	0,427
1,10	0,426

0,52% Wasserstoffsuperoxydlösung.

0,86	0,480
0,86	0,480
0,83	0,486
0,87	0,479
0,87	0,479
0,86	0,480

0,25% Wasserstoffsuperoxydlösung.

0,81	0,492
0,81	0,492
0,82	0,491
0,81	0,492
0,80	0,493
0,81	0,492

0,1% Wasserstoffsuperoxydlösung.

0,77	0,502
0,77	0,502
0,77	0,502

0,052% Wasserstoffsuperoxydlösung.

0,73	0,510
0,73	0,510
0,73	0,510

0,025% Wasserstoffsuperoxydlösung.

0,70	0,518
0,70	0,518
0,70	0,518

Siehe Fig. 5.

Die Verschiebung des Umschlagspunktes ist die von einem Oxydationsmittel zu erwartende, das Aktivwerden wird erschwert. Dies Ergebnis scheint mir für die Theorie der Passivität, und zwar besonders für die Ansichten die man sich über die Beschaffenheit der schützenden Schicht zu machen hat, die beim Umschlagspunkt verschwindet und die man als Ursache der primären Passivität anzusehen hat, nicht ohne Bedeutung zu sein. Würde diese Schicht nämlich aus einer Oxydhaut von dem Charakter eines Superoxydes bestehen, so hätte man umgekehrt erwarten müssen, daß Wasserstoffsuperoxyd als Reduktionsmittel wirkt, daß das Aktivwerden erleichtert würde. Schon aus der Tatsache, daß Sauerstoff der Luft primäre Passivität herbeiführt, war wohl zu entnehmen, daß es sich dabei kaum um eine superoxydartige Schicht handelt, dies findet durch meine Versuche eine erwünschte Bestätigung. Als Reduktionsmittel scheint sich das Wasserstoffsuperoxyd während des Potentialabfalles nach Öffnen des Stromkreises zu betätigen, denn es bewirkt hier ebenso wie die phosphorige Säure eine erhebliche Beschleunigung des Vorganges. Es bestätigt sich der schon dort ausgesprochene Gedanke, daß primäre und sekundäre Passivität durch Stoffe von sehr verschiedener Intensität des Oxydationsvermögens bedingt sein müssen, denen gegenüber Wasserstoffsuperoxyd einmal als Oxydationsmittel wirkt, indem es das Verschwinden der primären

Passivität erschwert und andererseits als Reduktionsmittel, indem es das Verschwinden der sekundären Passivität erleichtert.

Wiederpassivwerden bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd durch anodische Polarisation.

Bei der Wiederpassivierung der Eisenelektroden durch anodische Polarisation bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd wurden einige Beobachtungen gemacht, die Erwähnung verdienen. In reiner Schwefelsäure wird die Elektrode wie an der sich allmählich ausbreitenden Sauerstoffentwicklung verfolgt werden kann, zuerst an einzelnen Punkten, meist an der Spitze und dann von dort aus über die ganze Oberfläche hin aktiv[1]). Bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd setzt aber diese Sauerstoffentwicklung sofort über die ganze Oberfläche hin ein. Die Stromstärke, die für die Passivierung erforderlich ist, ist bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd beträchtlich geringer, als unter sonst gleichen Verhältnissen in reiner Schwefelsäure. Wasserstoffsuperoxyd begünstigt also jetzt das Passivwerden, wie es seinem Charakter als Oxydationsmittel entspricht. Bei nicht zu hohem Widerstand im Stromkreis genügt vielfach schon der Eigenstrom der Kette: Eisenelektrode-Platin in gesättigter Chromtrioxydlösung um Passivität zu erreichen. Allerdings tritt dieses leichte Passivwerden nur ein, wenn die Elektrode schon vorher passiv gewesen war und nur durch Öffnen des Stromkreises in der wasserstoffsuperoxydhaltigen Schwefelsäure aktiv geworden war. War die Elektrode zunächst in

1) Vgl. J. Alvares, Zeitschr. f. Elektrochemie 15, 142 (1909) und F. Flade loc. cit. S. 25.

reiner Schwefelsäure kathodisch bis zur Wasserstoffentwicklung polarisiert worden, und wurde dann erst Wasserstoffsuperoxyd zugegeben, so waren jetzt viel höhere Stromstärken erforderlich, um Passivität zu erreichen. Es scheint also, als ob beim Aktivwerden im geöffneten Stromkreis an der Elektrodenoberfläche eine Beschaffenheit zurückbleibt, die das Wiederpassivwerden erleichtert die aber bei kathodischer Wasserstoffentwicklung zerstört wird. Die gleiche Erscheinung wurde übrigens von Flade beim Nickel gefunden, nur daß sie hier schon in der reinen Schwefelsäure auftrat.

Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf die Passivität.

Es ist schon sehr früh festgestellt worden, daß Salzsäure und auch die anderen Halogenwasserstoffsäuren und ihre Salze die Passivität ungünstig beeinflußen. Sie verhindern oder erschweren wenigstens das Passivwerden und bewirken, daß ein passives Metall aktiv wird unter Bedingungen, bei denen es bei Abwesenheit von Halogenionen passiv geblieben wäre.

Es wird z. B. eine Eisenelektrode, die sich in meiner Versuchsanordnung in 0,1 n Schwefelsäure in stationärem passivem Zustand befindet nach Zugabe von auch schon sehr geringen Mengen Salzsäure bei geschlossenem Stromkreis nach einiger Zeit aktiv. Das Gleiche gilt auch für Brom- und Jodionen.

Der zeitliche Verlauf des Aktivwerdens läßt sich recht gut durch Beobachtung des Potentialabfalles verfolgen. Die Potentialmessungen geschahen mit dem Drehspulengalvanometer mit vorgeschaltetem hohen Widerstand. Ich gebe die Resultate nur in Galvano-

meterausschlägen, da auf die absoluten Werte der bei den Versuchen beobachteten Potentiale kein besonderer Wert zu legen ist, da ja in dem Stromkreis: passive Elektrode — Chromsäureelektrode dauernd ein merklicher Strom floß, der natürlich während des Verlaufes des Potentialabfalles dauernd an Stärke zunahm. Um aber doch eine Auswertung zu ermöglichen, habe ich den mit dem Normalelement ermittelten Wert eines Skalenteiles angegeben.

Versuch I.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf passives Eisen.

Blumendrahtelektrode etwa 36 Stunden lang passiv. Widerstand im Stromkreis 1000 Ohm. Potentiale gegen Hg/Hg_2SO_4 Normalelektrode in Skalenteilen. Ein Skalenteil = 0,2375 V.

Zeit	Potential
0′ 00″	+ 3,10

Es wurden zwei ccm 0,1 n Salzsäure zugegeben. Das Volumen des vorhandenen Elektrolyten betrug 39 ccm infolgedessen war die Konzentration der Salzsäure 0,005 n.

0′ 15″	+ 3,10
0′ 45″	3,10
1′ 00″	3,10
2′ 00″	3,10
2′ 30″	3,08
3′ 00″	3,04
3′ 30″	3,03
kleine Schwankungen	
3′ 45″	2,96
4′ 00″	2,94

Zeit	Potential
4′ 30″	2,84
4′ 45″	2,60
5′ 00″	2,7—2,5
5′ 30″	2,70
5′ 45″	2,30
6′ 00″	1,90
6′ 30″	1,60
6′ 45″	+ 1,00

von hier an sinkt das Potential dann stetig weiter, um in der Gegend von — 0,1 eine erhöhte Geschwindigkeit zu erhalten, und stellt sich nach 30 Sekunden auf das einigermaßen stationäre Potential von — 3,16 ein.

7′ 15″	— 3,16

Vgl. Fig. 6.

II. Versuch.

Eisenelektrode 18 Stunden lang passiv. Widerstand im Stromkreis 400 Ohm. Ein Skalenteil = 0,2356 Volt. 2 ccm 0,1 n Salzsäure-Konzentration von 0,005 n

Zeit	Potential
0′ 00″	+ 3,05
0′ 30″	3,05
1′ 00″	3,03
1′ 30″	2,98
1′ 45″	2,90
2′ 00″	2,86
2′ 30″	2,72
2′ 45″	2,66
3′ 00″	2,57
3′ 15″	2,41
3′ 30″	2,18
3′ 45″	+ 1,93

von hier an steigt die Geschwindigkeit und hat ihren größten Wert in der Gegend von — 2,00

Zeit	Potential
4′ 15″	— 2,87

III. Versuch.

Passive Eisenelektrode in stationärem Zustand nach 48 Stunden. Widerstand im Stromkreis 400 Ohm. Ein Skalenteil = 0,2320 Volt. 2 ccm 0,001 n Salzsäure = Konzentration von 0,0005 n.

Zeit		Potential	
1′ 00″	12′ 00″	+ 3,12	3,13
2′ 00″	20′ 00″	3,12	3,14
5′ 00″	40′ 00″	3,12	3,14
	Widerstand auf 2000 erhöht.		
45′ 00″	64′ 30″	3,13	1,70
50′ 00″	64′ 45″	3,13	1,60
60′ 00″	65′ 00″	3,12	1,5—1,4
63′ 00″	65′ 15″	2,23	1,23
63′ 15″	65′ 03″	2,00	1,03
63′ 30″	65′ 45″	1,83	0,73
63′ 45″	66′ 00″	1,83	0,40
64′ 00″	66′ 15″	1,76	—3,10

Vgl. Fig. 7.

IV. Versuch.

Es wurde dieselbe Elektrode gebraucht, wie im vorhergehenden Versuch. Sie war passiv und in stationärem Zustand nach 2 Stunden. Widerstand im Stromkreis 2000 Ohm. 1 Skalenteil = 0,2320 Volt Konzentration = 0,0005 n Salzsäure.

Zeit	Potential	Zeit	Potential
0′ 00″	3,03	16′ 00″	2,92
0′ 30″	3,03	18′ 00″	2,90
0′ 45″	3,03	19′ 00″	2,89
1′ 00″	3,03	21′ 00″	2,89
1′ 30″	3,03	22′ 00″	2,87
5′ 00″	3,03	24′ 00″	2,85
6′ 30″	3,02	24′ 30″	2,00
7′ 00″	3,01	24′ 45″	1,60
8′ 30″	3,00	25′ 00″	1,22
9′ 00″	2,99	25′ 15″	1,00
9′ 30″	2,98	25′ 30″	0,80
10′ 00″	2,97	25′ 45″	0,50
12′ 00″	2,95	26′ 00″	0,20
13′ 00″	2,94	26′ 15″	— 3,30
15′ 00″	2,93		

Es zeigt sich also, daß schon relativ sehr kleine Mengen von Chlorionen im Stande sind, die Passivität der Eisenelektrode aufzuheben. Charakteristisch für den Verlauf ist die lange Induktionszeit. Das Potential ändert sich nicht sofort nach Zugabe der Salzsäure, sondern es bleibt ziemlich lange konstant; alsdann setzt bei den Versuchen mit 0,005 n Salzsäure ein erst langsameres, dann schnelleres Abfallen des Potentiales ein, es können auch wie bei Versuch I Schwankungen auftreten. Schließlich nimmt das Potential ziemlich schnell einen Wert an, der unter den bestimmten Versuchsbedingungen dem aktiven Zustand der Elektrode entspricht. Bei der 10 mal kleineren Konzentration der Salzsäure 0,0005 n dauert der ganze Vorgang des Aktivwerdens sehr viel länger und zwar ist vor allem die Induktionszeit, in der keine oder nur sehr geringe

Änderungen des Potentials auftreten, beträchtlich größer. Das stärkere Abfallen dauert bei beiden Konzentrationen etwa die gleiche Zeit (in den Figuren ist der Zeitmaßstab verschieden). Im Übrigen zeigen die Versuche im einzelnen Verlauf Unterschiede von einander, die wohl auf Einflüsse sekundärer Art, Vorgeschichte der Elektrode, Dauer der Passivität u. s. w. zurückzuführen sind.

Die zum Schluß sehr schnell einsetzende Änderung des Potentials, deutet darauf hin, daß auch hier der Umschlagspunkt auftritt. Seine genaue Festlegung war mir jedoch nicht möglich, da die Geschwindigkeit der Potentialänderung schon vorher zu groß gegenüber der Trägheit des Galvanometers war.

Ich habe auch versucht den Umschlagspunkt an der stromfreien Elektrode bei Gegenwart von Chlorionen zu messen. Die Beobachtung machte bei höheren Konzentrationen Schwierigkeiten. Schon wenn die Konzentration 0,005 n war erfolgte, auch wenn die Elektrode lange Zeit hindurch im passiven Zustand geblieben war, sodaß das Aktivwerden bei geöffnetem Stromkreis vielleicht eine halbe Stunde gedauert hätte, so schnell, daß eine scharfe Beobachtung der Lage des Umschlagspunktes nicht möglich war. Das Galvanometer war zu träge. Daß der Umschlagspunkt überhaupt auftrat, war aber deutlich an einer ruckweisen Zunahme der Galvanometerbewegung zu sehen.

Günstiger lagen die Verhältnisse bei der 10 mal kleineren Konzentration 0,0005 n. Hier war der Umschlagspunkt noch scharf zu beobachten, wenn auch der unmittelbar vorhergehende schnelle Abfall des Potentiales etwas beschleunigt schien, soweit man dies bei der qualitativen Beobachtung feststellen konnte.

Wie zu erwarten war konnte keine merkliche Beeinflussung der Lage des Umschlagspunktes festgestellt werden.

Untersuchungen mit Bromionen.

Die folgenden Versuche wurden genau wie beim Chlor ausgeführt.

Passive Eisenelektrode in stationärem Zustand nach 48 Stunden. Widerstand im Stromkreis 2000 Ohm. 1 Skalenteil = 0,231 Volt.

Zeit	Potential
0′ 00″	+ 3,08

es wurden 2 ccm 0,1 n KBr zur Schwefelsäure zugegeben, sodaß die Lösung 0,005 n war.

0′ 30″	3,08
1′ 00″	3,08
3′ 15″	3,08
3′ 30″	2,96
3′ 45″	3,01
4′ 00″	3,08
4′ 15″	2,88
4′ 30″	2,93
4′ 45″	2,93
5′ 00″	2,58
5′ 15″	2,60
5′ 30″	2,58—2,56
5′ 45″	2,66
6′ 00″	2,63
6 30″	2,53
6′ 45″	2,50
7′ 00″	2,00
7′ 15″	1,7—1,6
7′ 30″	+ 1,00

von hier ab beginnt der rasche Abfall, der bei + 0,5 seine größte Geschwindigkeit hat.

Zeit	Potential
7′ 45″	— 2,70

Vgl. Fig. 8.

II. Versuch.

Dieselbe Elektrode passiv gemacht, in stationärem Zustand nach 20 Minuten. Widerstand im Stromkreis 2000 Ohm. 1 Skalenteil = 0,231 Volt. Konzentration = 0,005 n.

Zeit	Potential
0′ 00″	+ 3,01
0′ 30″	3,01
1′ 00″	3,01
2′ 00″	2,98
2′ 15″	2,95
2′ 30″	2,90
2′ 45″	2,82
3′ 00″	2,65
3′ 15″	2,50
3′ 30″	2,23
3′ 45″	1,70
4′ 15″	— 3,00

Untersuchungen mit Jodionen.

I. Versuch.

Passive Eisenelektrode in stationärem Zustand nach 5 Stunden. Widerstand im Stromkreis 2000 Ohm. 1 Skalenteil = 0,2301 Volt.

Zeit	Potential
0′ 00″	+ 3,10

es wurden 2 ccm 0,1 n KJ-Lösung zugegeben, sodaß die gesamte Lösung 0,005 n ist.

Zeit	Potential	Zeit	Potential
0′ 30″	3,10	14′ 15″	2,62
1′ 00″	3,09	14′ 40″	2,90
3′ 00″	3,08	15′ 15″	2,58
3′ 15″	3,07	15′ 30″	2,55
3′ 45″	3,06	15′ 45″	2,54
4′ 30″	3,05	16′ 00″	2,52
5′ 00″	3,05	16′ 30″	2,52
5′ 30″	3,03	17′ 00″	2,49
6′ 00″	3,02	18′ 00″	2,51
6′ 15″	3,04	19′ 00″	2,45
7′ 15″	3,03	20′ 00″	2,44
7′ 30″	3,01	20′ 15″	2,34
8′ 00″	2,97	20′ 30″	2,31
8′ 15″	2,96	20′ 45″	2,28
8′ 30″	2,97	21′ 00″	2,25
8′ 45″	2,96	21′ 15″	2,22
9′ 00″	2,95	21′ 30″	2,20
9′ 15″	2,90	21′ 45″	2,17
9′ 30″	2,91	22′ 00″	2,14
9′ 45″	2,89	22′ 15″	2,14
10′ 15″	2,86	22′ 30″	2,12
10′ 30″	2,86	23′ 00″	2,10
10′ 45″	2,85	23′ 30″	2,05
11′ 00″	2,80	23′ 45″	2,01
11′ 15″	2,70	24′ 00″	2,00
11′ 30″	2,70	24′ 30″	1,98
11′ 45″	2,70	24′ 45″	1,92
12′ 00″	2,71	25′ 00″	1,87
12′ 15″	2,69	25′ 15″	1,84
13′ 00″	2,96	25′ 45″	1,82
13′ 15″	2,67	26′ 00″	1,67
13′ 45″	2,65	26′ 15″	1,59
14′ 00″	2,64	26′ 30″	1,52

Zeit	Potential	Zeit	Potential
26′ 45″	1,48	27′ 15″	1,20
27′ 00″	1,39	27′ 30″	— 2,60

Vgl. Fig. 9.

II. Versuch.

Passive Eisenelektrode in stationärem Zustand nach 30 Minuten. Widerstand im Stromkreis 2000 Ohm. Ein Skalenteil = 0,2289 Volt.

Zeit	Potential
0′ 00″	+ 3,00

es wurde ebensoviel KJ zugegeben wie bei dem vorigen Versuch, sodaß die Lösung wieder 0,005 n war.

Zeit	Potential	Zeit	Potential
0′ 30″	3,11	7′ 30″	2,36
1′ 15″	2,99	7′ 45″	2,30
1′ 30″	2,98	8′ 00″	2,10
1′ 45″	2,97	8′ 15″	1,76
2′ 00″	2,96	8′ 30″	1,50
2′ 30″	2,95	8′ 45″	1,40
2′ 45″	2,97	9′ 00″	1,20
3′ 00″	2,96	9′ 15″	1,16
3′ 30″	2,95	9′ 30″	1,09
4′ 00″	2,93	9′ 45″	1,03
4′ 30″	2,91	10′ 00″	0,94
5′ 00″	2,89	10′ 15″	0,86
5′ 30″	2,87	10′ 30″	0,60
6′ 00″	2,83	10′ 45″	0,50
6′ 30″	2,80	11′ 00″	0,36
7′ 00″	2,70	11′ 15″	— 0,20
7′ 15″	2,56	11′ 30″	— 3,00

Wie sich aus der Tabelle und den Kurven ergibt, entsprechen die Erscheinungen bei den Brom- ebenso

wie bei den Jodionen im wesentlichen denen bei Salzsäure von derselben Konzentration.

Eine genauere Erörterung in welcher Weise die Halogene die Aktivierung des Eisens herbeiführen, läßt sich natürlich wegen der Unsicherheit über die Art der chemischen Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche im passiven Zustand auf den beschriebenen Versuchen nicht aufbauen. Als Grundgedanke ist wohl der eines katalytischen Einflusses anzunehmen, daß durch die Halogenionen oder auch durch das freie Halogen, das sich an der passiven Elektrode bilden kann, die Geschwindigkeiten einer oder mehrerer der Reaktionen, die sich an der Elektrode in stationärem Zustand vollziehen, geändert werden. Bei der Beobachtung des Aktivwerdens bei geöffnetem Stromkreis in reiner Schwefelsäure wurde gefunden, daß dieser Vorgang im allgemeinen um so länger dauert, je länger die Elektrode vorher im passiven Zustand gewesen ist, und zwar bezieht sich diese längere Dauer so gut wie ausschließlich auf das Gebiet, indem nur eine ganz langsame Abnahme des Potentials erfolgt. Wir haben also anzunehmen daß im stationären Zustand die Schichten, die wir für die sekundäre Passivität verantwortlich machen wollten, ihre Dicke allmählich vermehren, ohne daß dadurch eine Änderung im stationären Zustand selbst herbeigeführt wird. Bei der Einwirkung der Halogene kann man dann annehmen, daß während der Induktionszeit erst diese Schichten zum Verschwinden kommen, und zwar zunächst wieder ohne Änderung im Potential. Erst wenn diese Schicht zum größten Teil abgetragen ist, setzt das schnellere Abfallen des Potentiales ein. Von Wichtigkeit ist auch die Tatsache, daß die Lage des Umschlagspunktes wenigstens durch die kleineren

Konzentrationen, bei denen mir eine Beobachtung möglich war, nicht verschoben wurde, obgleich die gleiche Konzentration sehr wohl die Aktivierung auch bei geschlossenem Stromkreis herbeiführte. Das stützt von neuem die Ansicht, daß beim Umschlagspunkt eine Schicht bestimmter Zusammensetzung ihre schützende Wirkung spontan verliert und daß es sich nicht nur um eine sehr steile Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit handelt. Denn es wäre sehr wahrscheinlich, daß durch das Halogen auch die Geschwindigkeit dieser Reaktion geändert würde und der Umschlagspunkt dementsprechend an einer anderen Stelle liegen müßte.

Zusammenfassung.

Die wichtigsten Ergebnisse meiner Untersuchungen sind folgende:

1. Aus der Kritik der Graveschen Arbeit und aus eigenen Untersuchungen ergibt sich, daß die von dem genannten Verfasser vertretene Wasserstoffhypothese der Passivität keine Berechtigung hat.

Über das Verhalten passiver Eisenelektroden in verdünnter Schwefelsäure wurde weiter gefunden:

2. Stark oberflächenaktive Stoffe üben keinen Einfluß auf die Passivität aus.

3. Eine Anzahl schwächerer Säuren verschiebt den Umschlagspunkt nach der unedlen Seite. Eine Erklärung dieses Verhaltens kann zur Zeit noch nicht gegeben werden.

4. Oxydationsmittel begünstigen, wie es zu erwarten war, die Passivität; sie verhindern entweder das Aktivwerden ganz oder verschieben den Umschlagspunkt nach der unedlen Seite.

5. Einige Reduktionsmittel üben einen ungünstigen Einfluß auf die Passivität aus, doch äußert er sich nicht überall in gleicher Weise. Andere Reduktionsmittel lassen eine Einwirkung nicht erkennen.

6. Wasserstoffsuperoxyd wirkt einmal als Reduktionsmittel, es erhöht die Stromstärke des stationären Zustandes. Dieser Einfluß ist erst kräftig, nimmt aber mit der Zeit wieder ab. Der Umschlagspunkt wird durch Wasserstoffsuperoxyd nach der unedlen Seite verschoben, es wirkt hier als Oxydationsmittel.

7. Halogenionen machen passive Eisenelektroden aktiv unter Bedingungen, bei denen sie bei Abwesenheit derselben passiv geblieben wären. Der Vorgang verläuft in charakteristischer Weise mit einer Induktionszeit.

Auch an dieser Stelle möchte ich meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Privatdozent Dr. F. Flade

für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine dauernde, aufopfernde Hilfe bei der Ausführung derselben meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Ebenso möchte ich hiermit

Herrn Geheimrat Prof. Dr. Th. Zincke

meinen ehrerbietigsten Dank aussprechen für das Wohlwollen, welches er mir während meines Studiums entgegenbrachte.

Lebenslauf.

Am 21. August 1888 wurde ich, Hans Koch, evangelischen Bekenntnisses und preußischer Staatsangehörigkeit, als Sohn des Ingenieurs W. Koch zu Cassel geboren. Den ersten Unterricht genoß ich an der Bürgerschule I daselbst. Ab Ostern 1898 besuchte ich die Realschule zu Cassel, um Ostern 1905 nach bestandener Einjährigenprüfung in die Oberrealschule I in Cassel einzutreten. Diese verließ ich Ostern 1908 mit dem Zeugnis der Reife, um mich dem Studium der Geodäsie zuzuwenden. Herbst 1908 entschloß ich mich jedoch Naturwissenschaften besonders Chemie zu studieren.

Bis auf das Sommersemester 1910, das ich in München verlebte, brachte ich meine anderen Semester in Marburg zu.

Meine akademischen Lehrer waren:

In Marburg: Bauer, Cohen, Feußner, Flade, Fries, Hellinger, Hensel, Misch, Natorp, Neumann, Richarz, Schenk, Schücking, Take, Zinke.

In München: Barlow, v. Bissing, Doehlemann, Heiduschka, Rothpletz, Röntgen, Sommerfeld, Voß.

Das Examen Rigorosum bestand ich am 4. Juni 1913. In der folgenden Zeit studierte ich in Marburg weiter.